

# Derivatisierung organisch funktionalisierter Zinnchalkogenid-Cluster

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Jens Peter Eußner, M.Sc.

aus Mettingen

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweigutachterin: Prof. Dr. Kerstin Volz

Einreichungstermin: 12.06.2015

Prüfungstermin: 14.07.2015

Marburg/Lahn 2015

Hochschulkennziffer 1180



Da endlich sah ich das Pendel.

Die Kugel, frei schwebend am Ende eines langen metallischen Fadens, der hoch in der Wölbung des Chores befestigt war, beschrieb ihre weiten konstanten Schwingungen mit majestätischer Isochronie.

Ich wußte — doch jeder hätte es spüren müssen im Zauber dieses ruhigen Atems —, daß die Periode geregelt wurde durch das Verhältnis der Quadratwurzel aus der Länge des Fadens zu jener Zahl  $\pi$ , die, irrational für die irdischen Geister, in göttlicher Ratio unweigerlich den Umfang mit dem Durchmesser eines jeden möglichen Kreises verbindet, dergestalt, daß die Zeit dieses Schweifens einer Kugel von einem Pol zum andern das Ergebnis einer geheimen Verschwörung der zeitlosesten aller Maße war — der Einheit des Aufhängepunktes, der Zweiheit einer abstrakten Dimension, der Dreizahl von  $\pi$ , des geheimen Vierecks der Wurzel und der Perfektion des Kreises. [...]

Die Erde rotierte, doch der Ort, wo das Pendel verankert war, war der einzige Fixpunkt im Universum.

*Umberto Eco, Das Foucaultsche Pendel*





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Anorganisch-organische Hydridmaterialien . . . . .	1
1.2	Organotetrelchalkogenid-Verbindungen . . . . .	4
1.3	Vorarbeiten des Arbeitskreis DEHNEN . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>13</b>
3.1	Allgemeine Anmerkungen . . . . .	13
3.2	Allgemeine Synthesestrategie . . . . .	14
3.3	Eigene Vorarbeiten . . . . .	21
3.4	Darstellung funktionalisierter Organozinnsulfid-Cluster . . . . .	25
3.4.1	Darstellung von Organozinntrichlorid-Verbindungen . . . . .	25
3.4.2	Darstellung von Organozinnsulfid-Clustern über Salzeliminierung	30
3.4.3	Photophysikalische Untersuchungen an Verbindung <b>5</b> . . . . .	37
3.4.4	Immobilisierung von Verbindung <b>5</b> auf Halbleiteroberflächen . . .	41
3.5	Untersuchungen zur Bildung funktionalisierter Organozinnochalkogenid-Cluster . . . . .	44
3.5.1	Darstellung von Organozinnsulfid-Verbindungen mit Bis(trimethylsilyl)sulfid . . . . .	53
3.5.2	Darstellung von Organozinnselenid-Verbindungen mit Bis(trimethylsilyl)selenid . . . . .	58
3.5.3	Darstellung von Organozinntellurid-Verbindungen mit Bis(trimethylsilyl)tellurid . . . . .	67
3.5.4	Vergleich von Strukturparametern und Eigenschaften der Organozinnochalkogenid-Verbindungen . . . . .	74
3.6	Exkurs: Die Kristallstrukturen der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide . . . .	79
3.7	Organische Derivatisierung von Organozinnochalkogenid-Verbindungen . .	88

3.7.1	Versuche zur Derivatisierung der organischen Liganden von Organozinn-sulfid-Verbindungen . . . . .	88
3.7.2	Organische Derivatisierung von Organozinn-selenid-Verbindungen . . . . .	90
3.7.3	Organische Derivatisierung von Organozinn-tellurid-Verbindungen . . . . .	96
3.8	Darstellung von Münzmetall-Organozinn-chalkogenid-Clustern . . . . .	116
3.8.1	Darstellung von Münzmetall-Organozinn-sulfid-Clustern . . . . .	117
3.8.2	Darstellung eines Münzmetall-Organozinn-selenid-Clusters . . . . .	142
3.8.3	Photophysikalische Untersuchungen an Verbindungen <b>7</b> , <b>34</b> und <b>35</b>	145
3.9	Darstellung und strukturelle Charakterisierung weiterer Verbindungen . . . . .	148
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung / Summary</b>	<b>159</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>163</b>
5.1	Methoden . . . . .	163
5.1.1	Arbeitstechnik . . . . .	163
5.1.2	Lösungsmittel . . . . .	163
5.1.3	Charakterisierung . . . . .	164
5.1.4	Methoden der theoretischen Untersuchungen . . . . .	166
5.1.5	Methoden der photophysikalischen Untersuchungen . . . . .	167
5.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen . . . . .	168
5.3	Darstellung der Verbindungen . . . . .	170
<b>6</b>	<b>Kristallographische Daten</b>	<b>189</b>
6.1	Datenerfassung und Strukturverfeinerung . . . . .	189
6.2	$[(R^1Sn)_3S_4Cl]$ ( <b>1</b> ) . . . . .	193
6.3	$(C_{16}H_9CC)Cy_3Sn$ ( <b>2</b> ) . . . . .	196
6.4	$(CMe_2H_2C(O)CH_2CMe_2Cl)SnCl_3$ ( <b>4</b> ) . . . . .	199
6.5	$[(R^2Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2Et_2O$ ( <b>6</b> · $2Et_2O$ ) . . . . .	201
6.6	$[(R^1SnCl_2)_2S]$ ( <b>7</b> ) . . . . .	204
6.7	$[(R^1SnCl)_2S_2]$ ( <b>8</b> ) . . . . .	207
6.8	$[(R^1SnCl_2)_2Se]$ ( <b>9</b> ) . . . . .	209
6.9	$[(R^1SnCl)_2Se_2]$ ( <b>10</b> ) . . . . .	212
6.10	$[(R^1Sn)_3Se_4Cl]$ ( <b>11</b> ) . . . . .	214
6.11	$[(R^1Sn)_3Se_4][SnCl_3] \cdot CH_2Cl_2$ ( <b>12</b> · $CH_2Cl_2$ ) . . . . .	217
6.12	$[(R^1SnCl_2)_2Te]$ ( <b>13</b> ) . . . . .	221
6.13	$[(R^1SnCl)_2Te_2]$ ( <b>14</b> ) . . . . .	224

6.14	$[(R^1Sn)_4Te_6]$ ( <b>16</b> )	226
6.15	$[(R^4Sn)_3Se_4Cl] \cdot 2CH_2Cl_2$ ( <b>17</b> · $2CH_2Cl_2$ )	228
6.16	$[(R^4Sn)_3Se_4Cl] \cdot 3CH_2Cl_2$ ( <b>17</b> · $3CH_2Cl_2$ )	232
6.17	$[(R^4Sn)_3Se_4][SnCl_3]$ ( <b>18</b> )	235
6.18	$[(R^5Sn)_3Se_4][SnCl_3] \cdot C_7H_8$ ( <b>19</b> · $C_7H_8$ )	238
6.19	$[(R^4Sn)_3Te_4]_3[R^4SnCl_4][SnCl_3]_2 \cdot 4CH_2Cl_2$ ( <b>20</b> · $4CH_2Cl_2$ )	242
6.20	$[(R^4Sn)_4Te_6]$ ( <b>21</b> )	250
6.21	$[(R^5Sn)_3Te_4][SnCl_3] \cdot C_6H_{14}$ ( <b>22</b> · $C_6H_{14}$ )	253
6.22	$[(R^5Sn)_4Te_6] \cdot 3CH_2Cl_2$ ( <b>23</b> · $3CH_2Cl_2$ )	257
6.23	$[(R^6Sn)_2Te_2]$ ( <b>24</b> )	260
6.24	$[\{(HR^6)Sn\}_4Te_6] \cdot 2MeOH$ ( <b>25</b> · $2MeOH$ )	262
6.25	$[(HR^7)Sn_2TeCl_3] \cdot CH_2Cl_2$ ( <b>26</b> · $CH_2Cl_2$ )	266
6.26	$[(HR^7)(HR^8)Sn_3TeCl_5] \cdot 1.5CH_2Cl_2$ ( <b>27</b> · $1.5CH_2Cl_2$ )	269
6.27	$[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 5CH_2Cl_2$ ( <b>28</b> · $5CH_2Cl_2$ )	272
6.28	$[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 2CH_2Cl_2$ ( <b>28</b> · $2CH_2Cl_2$ )	279
6.29	$[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 4CH_2Cl_2$ ( <b>29</b> · $4CH_2Cl_2$ )	284
6.30	$[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$ ( <b>30</b> )	288
6.31	$[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 3CH_2Cl_2$ ( <b>31</b> · $3CH_2Cl_2$ )	292
6.32	$[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$ ( <b>32</b> )	296
6.33	$[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$ ( <b>33</b> · $3.5CH_2Cl_2$ )	300
6.34	$[(R^1Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4]$ ( <b>34</b> )	309
6.35	$[(R^4Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4] \cdot 5CH_2Cl_2$ ( <b>35</b> · $5CH_2Cl_2$ )	312
6.36	$[(R^1Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$ ( <b>36</b> )	315
6.37	$[(R^4Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$ ( <b>37</b> )	317
6.38	$[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}] \cdot 8CH_2Cl_2$ ( <b>38</b> · $8CH_2Cl_2$ )	320
6.39	$[SnCl_3(H_2O)(\mu-OH)]_2 \cdot 3H_2O$ ( <b>39</b> · $3H_2O$ )	323
6.40	$[(R^4Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ ( <b>40</b> · $2CH_2Cl_2$ )	325
6.41	$[(R^5Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2PhN_2H_3$ ( <b>41</b> · $2PhN_2H_3$ )	329
6.42	$[\{Au_2(dppp)\}_2AuS_2]_2[SnCl_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ ( <b>42</b> · $2CH_2Cl_2$ )	333
6.43	Bis(trimethylsilyl)sulfid ( <b>G</b> )	338
6.44	Bis(trimethylsilyl)selenid ( <b>H</b> )	340
6.45	Bis(trimethylsilyl)tellurid ( <b>J</b> )	342
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>345</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis	345

## *Inhaltsverzeichnis*

7.2	Verbindungsverzeichnis . . . . .	348
7.3	Darstellung der Eigenleistung . . . . .	350
7.4	Lebenslauf . . . . .	351
7.5	Liste der Publikationen . . . . .	352
7.6	Liste der Präsentationen . . . . .	353
	Danksagung . . . . .	355
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>357</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	TEM-Aufnahme (links) und Photolumineszenz-Spektren (rechts) des CdSe-basierten Hybridmaterials. . . . .	2
1.2	Molekülstruktur des $[P_2W_{17}O_{61}\{O(SiC_6H_4CCC_{16}H_9)_2\}]^{6-}$ -Clusters im Kristall (links). Modell der Immobilisierung des hybriden Anions an einer SW-CNT (Mitte). HAADF-STEM-Aufnahmen einer funktionalisierten SW-CNT (rechts). . . . .	3
1.3	Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von $[Cd_4(SPh)_{10}][Ru(bpy)_3]$ (links) und $[Cd_{32}S_{14}(SPh)_{40}][Ru(bpy)_3]_2$ (rechts). . . . .	4
1.4	Molekülstrukturen im Kristall von $[(MeSn)_4S_6]$ mit Heteroadamantanartigem Grundgerüst (links) und $\{[(Me_2NCH_2)C_6H_4]Sn\}_4S_6$ mit Doppeldeckerartigem Grundgerüst (rechts). . . . .	6
1.5	Molekülstrukturen von $\{[2,6-[2,4,6-(i-Pr)_3C_6H_2]_2C_6H_3Sn\}_2Te_5$ (links) und $[(R^{II}Sn)(R^{IV}Te)(\mu-Te)]$ ( $R = 2,6-(Me_2NCH_2)_2C_6H_3$ ) (rechts) im Kristall. . . . .	7
1.6	Molekülstrukturen von $[R_4Sn_{12}S_{20}]$ ( $R = \{CMe_2CH_2C(Me)NNH\}_2C_{10}H_6$ ) (links) und $[R_2Sn_4Cu(PPh_2Me)_4S_8]$ ( $R = \{CMe_2CH_2C(Me)NNH\}_2CO$ ) (rechts) im Kristall. . . . .	9
3.1	Molekülstruktur von Verbindung <b>1</b> im Kristall. . . . .	23
3.2	Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>2</b> im Kristall. Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>2</b> . . . . .	29
3.3	Molekülstruktur von Verbindung <b>4</b> im Kristall. . . . .	31
3.4	Oben: Hochauflösung des $[M+Na]^+$ -Peaks von Verbindung <b>5</b> im ESI(+)-Massenspektrum. Unten: $^1H$ -NMR-Spektrum (300 MHz, THF-d8, 25 °C) von Verbindung <b>5</b> . . . . .	33
3.5	Minimumstrukturen möglicher Isomere von $[(R^3Sn)_4S_6]$ , ermittelt durch DFT-Rechnungen. Die Energie des Isomers mit Heteroadamantanartigem Grundgerüst (links) ist um 28.5 kJ/mol geringer als das Isomer mit Doppeldeckerartigem Grundgerüst (rechts). . . . .	34

3.6	Molekülstruktur von Verbindung <b>6</b> im Kristall. . . . .	36
3.7	Farbtemperatur des emittierten Lichts bei variierteter Anregungsleistung. .	39
3.8	Spektrale Emissioncharakteristika von Verbindung <b>5</b> . . . . .	40
3.9	UV/Vis-Spektrum von Verbindung <b>5</b> im Festkörper. . . . .	40
3.10	Winkelabhängigkeit des Emissionsspektrums . . . . .	41
3.11	TGA (schwarz) und DSC (rot) von Verbindung <b>5</b> . . . . .	42
3.12	EDX und HAADF-STEM-Aufnahmen der Immobilisierung von Verbindung <b>5</b> auf einer GaAs(001)-Oberfläche. . . . .	43
3.13	EDX und HAADF-STEM-Aufnahmen der Immobilisierung von Verbindung <b>5</b> auf einer Si(001)-Oberfläche. . . . .	43
3.14	Relative Energien der Bildung von Verbindungen <b>1</b> , <b>7</b> , <b>8</b> , <b>i</b> , <b>ii</b> , <b>iii</b> und <b>F</b> . .	46
3.15	Oben: $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von Verbindungen <b>A</b> und <b>1</b> sowie der äquilibrierten Lösungen von Verbindung <b>A</b> nach Zugabe von 0.5, 1.0 und 1.5 Moläquivalenten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ . Unten: Auftragung der berechneten absoluten $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebung mittels DFT-Methoden gegen die experimentell bestimmten $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebungen. . . . .	48
3.16	Oben: Berechnete relative Energien der schrittweisen Bildung der Organozinnchalkogenide. Unten: Berechnete relative Energien der Bildung der Organozinnchalkogenide unter Vernachlässigung der Energieunterschiede der Trimethylsilyl-Reaktanden. . . . .	52
3.17	Molekülstrukturen von Verbindungen <b>7</b> (oben) und <b>8</b> (unten) im Kristall. .	55
3.18	Oben: $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Verbindung <b>1</b> . Unten: Simuliertes und gemessenes $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Verbindung <b>1</b> . .	57
3.19	Molekülstrukturen von Verbindungen <b>9</b> (oben) und <b>10</b> (unten) im Kristall. .	60
3.20	Molekülstruktur von Verbindung <b>11</b> im Kristall. . . . .	63
3.21	Molekülstruktur des $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Clusters aus Verbindung <b>12</b> im Kristall. .	65
3.22	Molekülstrukturen von Verbindungen <b>13</b> (oben) und <b>14</b> (unten) im Kristall. .	69
3.23	Hochauflösung des $[\mathbf{15}^+]$ -Peaks im ESI(+)-Massenspektrum. . . . .	70
3.24	Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>16</b> im Kristall. Unten: Koordinationsumgebung um Sn1 und Sn2 (links) und raumfüllendes Modell von Verbindung <b>16</b> (rechts). . . . .	72
3.25	Thermogravimetrische Analysen von Verbindungen <b>1</b> , <b>11</b> und <b>16</b> (oben) sowie <b>13</b> , <b>14</b> und <b>16</b> (unten). . . . .	76
3.26	Berechnete Singulett- (oben) und Triplett-Anregungsenergien (unten) von Organozinnchalkogenid-Verbindungen. . . . .	78

3.27 Molekülstruktur von Verbindungen <b>G</b> , <b>H</b> und <b>J</b> im Kristall. . . . .	81
3.28 Histogramme aller acyclischen Element–E–Element-Winkel innerhalb des CCDC (E = S, Se, Te). . . . .	83
3.29 Intermolekulare Te···H-Kontakte in Verbindung <b>J</b> . . . . .	84
3.30 Ausschnitte aus den Kristallstruktur von Verbindungen <b>G</b> , <b>H</b> und <b>J</b> . . .	85
3.31 Kalotenmodell von Verbindungen <b>G</b> , <b>H</b> und <b>J</b> . . . . .	87
3.32 Molekülstruktur von Verbindung <b>17</b> im Kristall. . . . .	92
3.33 Molekülstruktur des $[(R^4Sn)_3Se_4]^+$ -Kations aus Verbindung <b>18</b> im Kristall.	93
3.34 Komplementäre N–H···N-Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung <b>18</b> .	94
3.35 Molekülstruktur des von Verbindung <b>19</b> im Kristall. . . . .	95
3.36 Molekülstruktur eines von drei $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen innerhalb der asym- metrischen Einheit von Verbindung <b>20</b> im Kristall. . . . .	99
3.37 Molekülstrukturen der drei $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen innerhalb der asym- metrischen Einheit (oben) sowie des $[R^4SnCl_4]^-$ -Anions (unten) in Ver- bindung <b>20</b> im Kristall. . . . .	100
3.38 Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>21</b> im Kristall. Unten: Intermo- lekulare Te···Te- und N–H···Te-Wechselwirkungen entlang der kristal- lographischen <i>a</i> -Achse. . . . .	102
3.39 Molekülstruktur von Verbindung <b>22</b> im Kristall. . . . .	105
3.40 Molekülstruktur von Verbindung <b>23</b> im Kristall. . . . .	106
3.41 Molekülstrukturen von Verbindungen <b>24</b> (links) und <b>25</b> (rechts) im Kristall.	108
3.42 Molekülstrukturen der Verbindungen <b>26</b> (links) und <b>27</b> (rechts) im Kristall.	111
3.43 Molekülstruktur des Clusters in Verbindung <b>28</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> im Kristall. . .	113
3.44 Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von <b>28</b> ·5CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> entlang der kris- tallographischen <i>a</i> -Achse (oben) und <b>28</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> entlang der kristallo- graphischen <i>b</i> -Achse (unten) im Kugel-Stab Modell. . . . .	115
3.45 Molekülstruktur von Verbindung <b>29</b> im Kristall. . . . .	120
3.46 Molekülstruktur der Cluster in Verbindung <b>30</b> im Kristall. . . . .	123
3.47 Superposition von $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$ (links) und $[(R^1Sn)_4S_6]$ (rechts) aus <b>29</b> ·4CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , <b>30</b> und <b>F</b> . . . . .	124
3.48 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>30</b> entlang der kris- tallographischen <i>a</i> -Achse. . . . .	124
3.49 Molekülstruktur von Verbindung <b>31</b> im Kristall. . . . .	126
3.50 Molekülstruktur von $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$ aus Verbindung <b>32</b> im Kristall. . . . .	127

3.51	Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>33</b> im Kristall. Unten: Anorganischer Kern von Verbindung <b>33</b> im Kristall. . . . .	131
3.52	Molekülstruktur von Verbindungen <b>34</b> (links) und <b>35</b> (rechts) im Kristall. . . . .	136
3.53	Molekülstruktur von Verbindung <b>36</b> (oben) sowie intermolekulare Au···Au-Wechselwirkung (unten) im Kristall. . . . .	139
3.54	Molekülstruktur von Verbindung <b>37</b> im Kristall (oben) und Wasserstoffbrückenbindungen entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse (unten). . . . .	140
3.55	Molekülstruktur von Verbindung <b>38</b> im Kristall. . . . .	143
3.56	UV/Vis-Absorptionsspektren von Verbindungen <b>7</b> , <b>34</b> und <b>35</b> in Dichlormethanolösung (links) und im Festkörper (rechts). . . . .	146
3.57	Polarisationsaufgelöste Messung der Absorption von Verbindung <b>7</b> . . . . .	147
3.58	Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>39</b> im Kristall. Unten: Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in Verbindung <b>39</b> . . . . .	149
3.59	Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>40</b> im Kristall. Unten: Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in Verbindung <b>40</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	151
3.60	Oben: Molekülstruktur von Verbindung <b>41</b> im Kristall. Unten: Blick entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse in Verbindung <b>41</b> ·2PhN <sub>2</sub> H <sub>3</sub> . . . . .	154
3.61	Molekülstruktur von [{Au <sub>2</sub> (dppp)} <sub>2</sub> AuS <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>2+</sup> im Kristall. . . . .	156
3.62	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung <b>42</b> ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse. . . . .	158



# Tabellenverzeichnis

3.1	Relative Energien der Bildung von Verbindungen <b>1</b> , <b>7</b> , <b>8</b> , <b>F</b> , <b>i</b> , <b>ii</b> und <b>iii</b> .	47
3.2	Vergleich der berechneten und gemessenen $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebung relativ zu $\text{SnMe}_4$ .	49
3.3	Relative Energien der schrittweisen Bildung der Organozinnchalkogenid-Verbindungen.	51
3.4	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>7</b> und <b>8</b> .	56
3.5	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>9</b> und <b>10</b> .	61
3.6	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>11</b> und <b>12</b> .	64
3.7	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>13</b> , <b>14</b> und <b>16</b> .	73
3.8	Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome der homologen Organozinnsequichalkogenid-Verbindungen $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{E}_6]$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).	75
3.9	Zellparameter von Verbindungen <b>G</b> , <b>H</b> und <b>J</b> .	80
3.10	Ausgewählte Strukturparameter von Verbindungen <b>G</b> , <b>H</b> und <b>J</b> .	80
3.11	Ausgewählte intermolekulare Abstände von Verbindung <b>G</b> .	86
3.12	Ausgewählte intermolekulare Abstände von Verbindung <b>H</b> .	86
3.13	Ausgewählte intermolekulare Abstände von Verbindung <b>J</b> .	86
3.14	Berechnetes Dipolmoment und Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide.	87
3.15	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>17–19</b> .	96
3.16	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>20</b> und <b>22</b> mit Defekt-Heterocuban-artigem Grundgerüst.	101
3.17	Vergleich ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen <b>21</b> , <b>23</b> und <b>25</b> mit Doppeldecker-artigem Grundgerüst.	103
3.18	Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome von $[(\text{R}^1\text{Sn})_4(\text{MPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8]$ ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ).	128
3.19	Ausgewählte Strukturparameter von Verbindungen <b>29</b> , <b>30</b> , <b>31</b> und <b>32</b> .	129
3.20	Ausgewählte Strukturparameter von Verbindungen <b>34</b> , <b>35</b> , <b>36</b> und <b>37</b> .	141

3.21 Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome von Verbindung <b>38</b> . . . . .	145
---	-----

# Verzeichnis der Schemata

3.1	Allgemeine Synthesestrategie zur Darstellung funktionalisierter binärer und ternärer Organozinnchalkogenid-Verbindungen. . . . .	15
3.2	Zwei Methoden zur Darstellung funktionalisierter Organozinntrihalogenid-Verbindungen $\text{R}_3\text{SnX}_3$ : Transmetallierung und anschließende KOCHESHKOVsche Redistribution einer gemischt substituierten Tetraorganozinn-Verbindung $\text{RR}'_3\text{Sn}$ (oben) sowie Hydrostannylierung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen (unten). . . . .	16
3.3	Reaktionsschema zur Bildung von Verbindung <b>1</b> . . . . .	22
3.4	Postulierte Struktur des $[\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{S}_4\text{Sn}_3]^+$ -Fragments. . . . .	25
3.5	Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte funktionalisierte Organozinntrichlorid-Verbindungen <b>A–E</b> sowie <b>3</b> . . . . .	27
3.6	Darstellung von Verbindungen <b>2</b> und <b>3</b> . . . . .	27
3.7	Darstellung von Verbindungen <b>5</b> und <b>6</b> . . . . .	32
3.8	Reaktionsschema zur Bildung der funktionalisierten Organozinnsulfid-Verbindungen <b>1</b> , <b>7</b> , <b>8</b> , <b>F</b> , <b>i</b> , <b>ii</b> und <b>iii</b> . . . . .	45
3.9	Darstellung der Organozinnselelenid-Verbindungen <b>9–12</b> . . . . .	59
3.10	Darstellung der Organozinn-tellurid-Verbindungen <b>13</b> , <b>14</b> und <b>16</b> sowie Beobachtung des Kations <b>15</b> <sup>+</sup> . . . . .	67
3.11	Darstellung der Organozinnselelenid-Verbindungen <b>17–19</b> . . . . .	90
3.12	Darstellung der Organozinn-tellurid-Verbindungen <b>20–28</b> . . . . .	97
3.13	<i>Trans</i> - (links) und <i>cis</i> -Isomer (rechts) von Verbindung <b>24</b> . . . . .	109
3.14	Darstellung der Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Komplexe <b>29–38</b> . . . . .	117
4.1	Zusammenfassung der dargestellten Verbindungen. . . . .	159
4.2	Summary of the obtained compounds. . . . .	161



# 1 Einleitung

## 1.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

Die Chemie anorganisch-organischer Hybridmaterialien verbindet die strukturelle sowie kompositionelle Vielfalt, physikalische Eigenschaften und molekulare Struktur der anorganischen Komponente mit den komplementären Eigenschaften des organischen Bestandteils auf nanoskopischer Ebene. Die vielseitigen Variationsmöglichkeiten erlauben die Entwicklung maßgeschneiderter Materialien, welche häufig andere Eigenschaften hervorbringen, als die einzelnen Bestandteile besitzen.<sup>[1]</sup>

Einen hybriden Aufbau besitzen bereits von der Natur gestaltete Stoffe. Die biologische Evolution führte zum Beispiel zur Entwicklung von Knochengewebe. Dieses nutzt die mechanischen Eigenschaften, welche sich aus dem hierarchisch strukturierten Aufbau der individuellen Bestandteile ergeben.<sup>[2]</sup> Auch die menschliche Kulturgeschichte brachte schon vor Jahrhunderten hybride Komposite wie das Farbpigment Maya-Blau<sup>[3,4]</sup> oder chinesisches Porzellan<sup>[5]</sup> hervor.<sup>[6]</sup>

Die Erforschung anorganisch-organischer Hybridmaterialien stellt aktuell ein interdisziplinäres Forschungsgebiet dar. Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich beispielsweise als (Photo-)Katalysatoren,<sup>[7]</sup> (opto-)elektronische Schalter,<sup>[8]</sup> chemische beziehungsweise biologische Sensoren,<sup>[9]</sup> in der Biomedizin<sup>[10]</sup> oder als Beschichtungsmaterialien.<sup>[11,12]</sup>

Das Konzept des hybriden Materials vereint eine große Bandbreite verschiedener Zusammensetzungen, Strukturen und Wechselwirkungsmechanismen zwischen den einzelnen Bestandteilen des Komposits. Ein hybrides Material kann auf Grundlage einer amorphen oder kristallinen Matrix strukturiert sein. Die einzelnen Baueinheiten können verschiedene Strukturdimensionalitäten besitzen sowie von ungerichteten ionischen oder dispersiven Wechselwirkungen bis hin zu starken gerichteten kovalenten Bindungen miteinander interagieren.<sup>[13]</sup>

## 1 Einleitung

Aufgrund der Vielfalt bekannter Hybridmaterialien werden im Folgenden drei Beispiele diskreter Cluster-basierter Komposite vorgestellt, welche Struktur, Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Materialien skizzieren.

Hybride Nanopartikel stellen Cluster-basierte Materialien mit (mono-)disperser Partikelgrößenverteilung dar. Die Kombination eines anorganischen halbleitenden Quantenpunktes und eines organisch halbleitenden konjugierten Polymers ermöglicht die Darstellung von Hybridmaterialien, welche Anwendungen in Leuchtdioden oder in der Photovoltaik finden könnten.<sup>[14]</sup> TJAARD DE ROO *et al.* stellten vor diesem Hintergrund die Darstellung von anorganischen halbleitenden CdSe-Nanopartikeln vor, welche mit einem halbleitenden Polyfluoren-Polymer umhüllt sind und auf diese Weise effektiv stabilisiert werden.<sup>[15]</sup> Mittels Endgruppenfunktionalisierung konnte das Polymer an der Oberfläche der CdSe-Quantenpunkte immobilisiert werden. Photolumineszenzuntersuchungen ergaben, dass die Photoemission eine geringe Halbwertsbreite besitzt und von hoher Brillanz ist. Einzelpartikelspektroskopie zeigte, dass vom Polymer zum Quantenpunkt ein nahezu quantitativer Energietransfer stattfindet. Abbildung 1.1 zeigt eine Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme (TEM-Aufnahme) sowie die Photolumineszenz-Spektren der CdSe-basierter Hybridmaterialien.

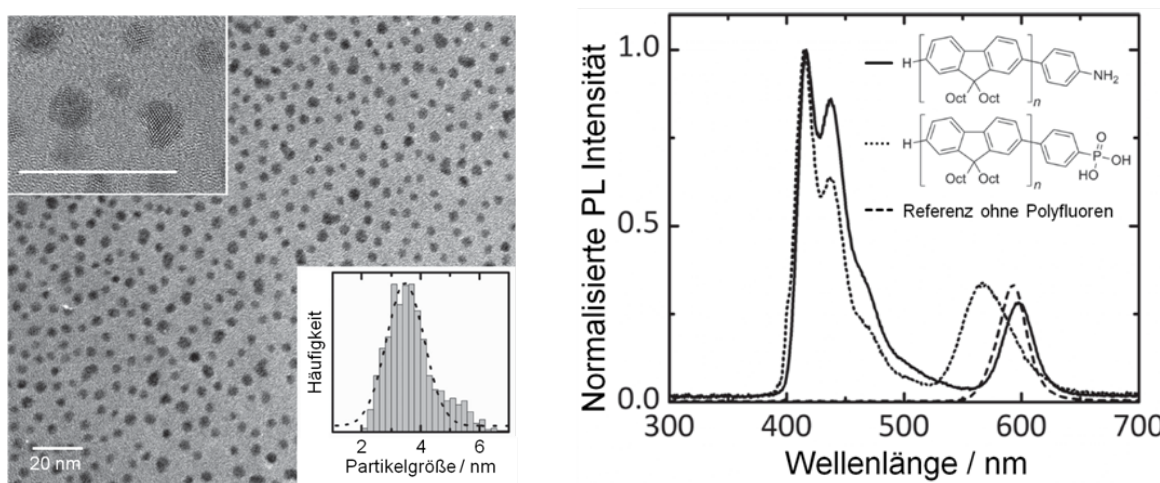


Abbildung 1.1: TEM-Aufnahme mit Histogramm der Partikelgrößenverteilung des Phosphonsäure-terminierten CdSe-Polyfluoren Hybridmaterials (links) und Photolumineszenz-Spektren (rechts).<sup>[15]</sup>

Polyoxometallate stellen diskrete anorganische Metalloxid-Clusterverbindungen dar, welche gezielt mit organischen Substituenten funktionalisiert und anschließend post-funktionalisiert werden können.<sup>[16]</sup> Ausgehend von der rein anorganischen Verbindung  $\text{K}_{10}[\alpha_2\text{-P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , einem DAWSON-artigen Polyoxometallat mit einer „ $\text{WO}^{4+}$ “-

Fehlstelle, konnten zwei organische 4-Iodphenyl-Substituenten in der Verbindung  $[\text{Bu}_4\text{N}]_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{O}(\text{SiC}_6\text{H}_4\text{I})_2\}]$  eingeführt werden. In einer SONOGASHIRA-Kupplung wurden die Iodatome durch Ethinylpyren-Einheiten substituiert und die Polyoxometallat-basierte Hybridverbindung  $[\text{Bu}_4\text{N}]_6[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{O}(\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CCC}_{16}\text{H}_9)_2\}]$  wurde erhalten. Die Struktur der Verbindung wurde im Röntgenbeugungsexperiment mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt und verschafft ein vertieftes Verständnis der intermolekularen Wechselwirkungen.<sup>[17]</sup> Die Struktur des Anions im Kristall ist in Abbildung 1.2, links, dargestellt.

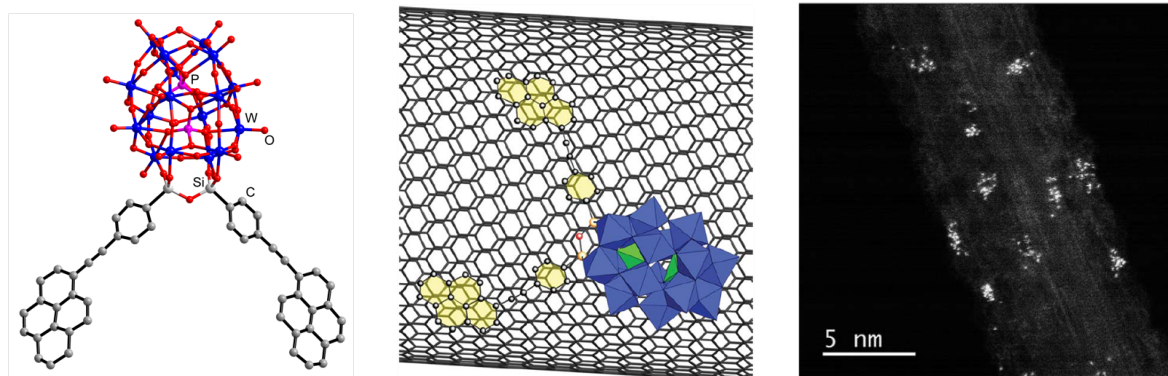


Abbildung 1.2: Molekülstruktur des  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{O}(\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CCC}_{16}\text{H}_9)_2\}]^{6-}$ -Clusters im Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome im Kristall (links).<sup>[17]</sup> Modell der Immobilisierung des hybriden Anions an einer SWCNT (Mitte). HAADF-STEM-Aufnahmen einer funktionalisierten SWCNT (rechts).<sup>[18]</sup>

CONCHA BOSCH-NAVARRO *et al.* berichteten von der Immobilisierung dieser Polyoxometallat-Hybridverbindung an einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl.: *single-wall carbon nanotubes*, SWCNT) *via*  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -konjugierten Systemen der Pyren-Einheiten und der SWCNT. Eine schematische Darstellung der Immobilisierung ist in Abbildung 1.2, mitte, dargestellt. Eine HAADF-STEM-Aufnahme (engl.: *high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope*) der funktionalisierten SWCNT befindet sich in Abbildung 1.2, rechts. Photophysikalische Untersuchungen ergaben, dass bei Photoanregung Elektronen von der SWCNT auf den hybriden Polyoxometallat-Cluster übertragen werden. Die Untersuchungen legen nahe, hybride Polyoxometallat-Verbindungen in der Zukunft als photoaktive molekulare Bauelemente zu verwenden.<sup>[18]</sup>

Tetraedrische Chalkogenid-basierte Nanocluster besitzen eine definierte Zusammensetzung, Größe und Struktur.<sup>[19]</sup> YANG LIU *et al.* stellten eine Serie von diskreten CdS-Clustern verschiedener Größe mit organischer Ligandenhülle vor, welche über im Kristall-

## 1 Einleitung

gitter integrierte Ru-basierte Farbstoffmoleküle verfügen. Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der exemplarisch ausgewählten Verbindungen  $[\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}][\text{Ru}(\text{bpy})_3]$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin), einem als  $\text{T}_2$  klassifizierten Cluster, und  $[\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SPh})_{40}][\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2$ , einem als  $\text{C}_{2.2}$  klassifizierten Cluster, werden in Abbildung 1.3 dargestellt. Die Cluster-Farbstoff-Komposite besitzen eine intensive Absorption im UV/Vis-Bereich. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht steigt der generierte Photostrom der Ru-Komplexe mit zunehmender Clustergröße an. Hybride halbleitende Materialien mit diesem Funktionsprinzip könnten potentiell Anwendung als Sensoren, in der Photovoltaik oder als photoelektrochemische Bauelemente finden.<sup>[20]</sup>

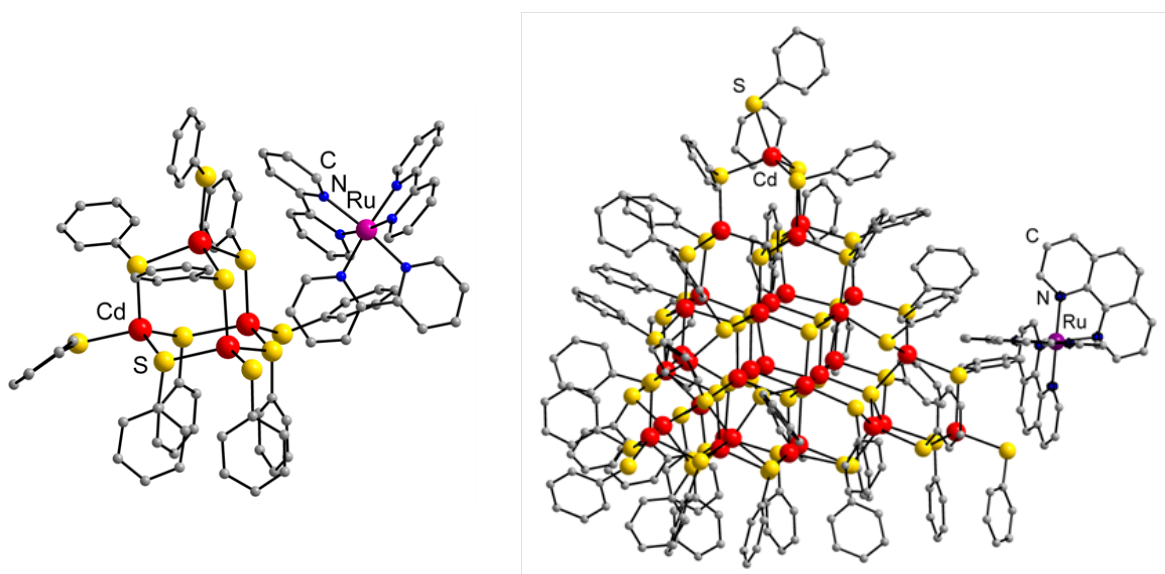


Abbildung 1.3: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von  $[\text{Cd}_4(\text{SPh})_{10}][\text{Ru}(\text{bpy})_3]$  (links) und  $[\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SPh})_{40}][\text{Ru}(\text{bpy})_3]_2$  (rechts). Die Darstellung erfolgt im Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome.<sup>[20]</sup>

## 1.2 Organotetrelchalkogenid-Verbindungen

In Organotetrelchalkogenid-Verbindungen verknüpfen kovalente Tetrel-Kohlenstoff-Bindungen die anorganische Komponente, welche sich von den Chalkogenidotetrelat-Anionen ableitet, mit organischen Substituenten. Im Folgenden werden zunächst kurz die Chalkogenidotetrelat-Verbindungen vorgestellt, bevor die Organotetrelchalkogenid-Verbindungen näher betrachtet werden.

Die Grundeinheit der Chalkogenidotetrelat-Verbindungen stellt das  $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Orthoanion ( $\text{T} = \text{Tetrelatom}$ ,  $\text{E} = \text{Chalkogenatom}$ ) dar, in welchem das Tetrelatom von vier Chal-



kogenatomen tetraedrisch umgeben ist.<sup>[21,22,23]</sup> Die Kondensation von  $[\text{TE}_4]^{4-}$ -Anionen unter Abspaltung von  $\text{E}^{2-}$ -Anionen führt zur Bildung höherer T/E-Aggregate unterschiedlicher Strukturdimensionalität.<sup>[24]</sup> Ternäre M/T/E-Aggregate (M = Übergangsmetallatom) erweitern die Bandbreite an Strukturmotiven, bringen neue Eigenschaften hervor und ermöglichen die Einstellung von Materialeigenschaften.<sup>[25,26]</sup>

Neben der intensiv erforschten Chemie der Silikate und ihrer großen Strukturvielfalt (T = Si; E = O),<sup>[27]</sup> wendete sich das Augenmerk auf die Erforschung der schwereren Homologen (T = Ge, Sn, Pb; E = S, Se, Te).<sup>[28,29]</sup> Materialien auf der Grundlage dieser Zusammensetzungen zeigen die Fähigkeit zum Ionenaustausch,<sup>[30]</sup> zur Ionenleitung,<sup>[31,32,33]</sup> zur Photolumineszenz,<sup>[34]</sup> und besitzen Porosität,<sup>[35]</sup> nichtlineare optische Eigenschaften,<sup>[36,37]</sup> Halbleitereigenschaften,<sup>[38]</sup> Photoleitfähigkeit<sup>[39]</sup> sowie katalytische Aktivität.<sup>[40]</sup>

Monoorganotetrelsesquichalkogenid-Verbindungen<sup>1</sup> der Zusammensetzung  $[(\text{RT})_4\text{E}_6]$  (R = organischer Substituent; T = Si, Ge, Sn; E = S, Se, Te) sind bereits seit dem Jahr 1903 bekannt.<sup>[43]</sup> Die Aufklärung der molekularen Struktur der Verbindungen war in der Folge Gegenstand des wissenschaftlichen Diskurses.<sup>[44,45]</sup> Die Einkristallstrukturanalyse von  $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$  (siehe Abbildung 1.4, links) durch C. DÖRFELT *et al.* zeigte im Jahr 1968, dass die Verbindung ein Heteroadamantan-artiges anorganisches Grundgerüst besitzt.<sup>[46,47]</sup> Nachfolgende Untersuchungen belegten, dass viele Monoorganotetrelsesquichalkogenid-Verbindungen mit organischen Alkyl- oder Aryl-Substituenten  $[(\text{RT})_4\text{E}_6]$  (R = Me,<sup>[48,49]</sup>  $\text{CF}_3$ ,<sup>[50]</sup> *i*-Pr,<sup>[51]</sup> 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>[52]</sup>) ebenfalls dieses Strukturmotiv besitzen.

WATARU ANDO *et al.* berichteten im Jahr 1992 über die Darstellung von  $[(\text{tert-BuGe})_4\text{S}_6]$  mit einem zum Heteroadamantan isomeren anorganischen Grundgerüst,<sup>[54]</sup> für welches sich der Name „Doppeldecker“ in der Literatur durchgesetzt hat.<sup>[55,56]</sup> Bereits P. CANDIANI diskutierte im Jahr 1895 die Möglichkeit dieses Strukturmotives.<sup>[57]</sup> Das Doppeldecker-artige Grundgerüst in  $[(\text{tert-BuGe})_4\text{S}_6]$  wandelt sich in Lösung bei Erhitzen in das Heteroadamantan-artige Grundgerüst um.<sup>2</sup> Ein Doppeldecker-artiges Grundgerüst wurde auch für die Verbindung  $\{[(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Sn}\}_4\text{S}_6$  gefunden (siehe Abbildung 1.4, rechts). Der organische Substituent verfügt über eine starke intramolekulare N→Sn-Koordination, welche die Koordinationszahl der Sn-Atome auf fünf erhöht und

<sup>1</sup>Auf die Diskussion von Organotetrelchalkogenid-Verbindungen mit mehreren organischen Substituenten wird verzichtet. Sie bilden im Allgemeinen keine Käfigverbindungen sondern Ringe.<sup>[41,42]</sup>

<sup>2</sup>Dynamisches Verhalten von Organotetrelchalkogenid-Verbindungen — vor allem in Lösung — wurde mehrfach beobachtet.<sup>[58,59]</sup>

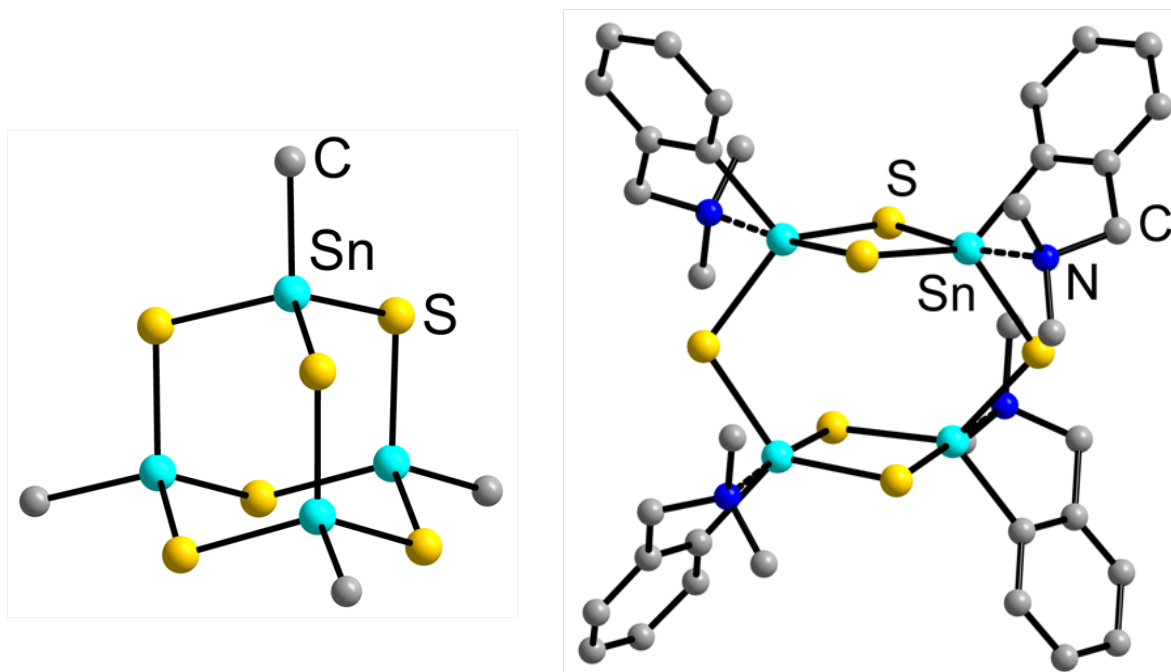


Abbildung 1.4: Molekülstrukturen im Kristall von  $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ <sup>[47]</sup> mit Heteroadamantan-artigem Grundgerüst (links) und  $\{[(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Sn}\}_4\text{S}_6$ <sup>[53]</sup> mit Doppeldecker-artigem Grundgerüst (rechts) im Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome.

durch die hierbei gewonnene Bindungsenergie für die Bildung des anorganischen Strukturmotivs verantwortlich ist.<sup>[53]</sup>

Die organische Substitution erhöht die (kinetische) Stabilität der Tetrelchalkogenid-Einheiten. Dies wird in zunehmenden Maß für schwerere Homologen wichtig, welche eine erhöhte Neigung zur Aggregation zum binären Metallchalkogenid mit zunehmend labilen T–E-Bindungen zeigen. Zur Stabilisierung von Organotetrelchalkogenid-Verbindungen haben sich mehrere Strategien etabliert, welche im Folgenden dargestellt werden.

Sterisch anspruchsvolle Substituenten stabilisieren die Tetrelchalkogenid-Einheiten. Im einfachsten Fall reicht bereits der sterische Anspruch von Methyl- oder Phenylgruppen aus. Zur Stabilisierung der schwereren Homologen oder gespannter Systeme wie Hetero-Propellane wird allerdings ein größerer sterischer Anspruch benötigt. Der Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituent stabilisiert beispielsweise das Hetero-[1.1.1]Propellan  $[(\text{RGe})_2(\mu\text{-Se})_3]$  ( $\text{R} = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ )<sup>[60]</sup> sowie weitere Heteropropellane.<sup>[61]</sup> Mittels des organischen Liganden 2,4,6-(*i*-Pr)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> gelang die Stabilisierung des Organogermaniumsesqu tellurid-Clusters  $[(2,4,6-(i\text{-Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Ge})_4\text{Te}_6]$  sowie weiterer Organogermaniumtellurid-Verbindungen.<sup>[62]</sup> Das Hetero-[2.1.1]Propellan  $[(\text{RSn})_2\text{Se}_4]$  und die Hetero-

[3.1.1]Propellane  $[(\text{RSn})_2\text{E}_5]$  ( $\text{R} = 2,6\text{-}\{2,4,6\text{-}(i\text{-Pr})_3\text{C}_6\text{H}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ,  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) werden ebenfalls von sterisch stark anspruchsvollen Substituenten stabilisiert.<sup>[61,63]</sup> Die Molekülstruktur der Te-Verbindung im Kristall ist in Abbildung 1.5, links, dargestellt.

Intramolekulare Heteroatom→Tetrelatom-Koordination stabilisiert insbesondere das LEWIS-saure Tetrelatom elektronisch. Zudem erhöht es die Koordinationszahl der zentralen T-Atomen, was insbesondere zur Stabilisierung von Sn-Atomen beiträgt. Neben der Stabilisierung mittels Sauerstoff-<sup>[64]</sup> und Schwefelatomen<sup>[65,66]</sup> stellen Stickstoffatome gute LEWIS-basische Hetero-Donoratome dar. Der tridentate *N,C,N*-chelatisierende Ligand  $2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$  stabilisiert viele Organozinnchalkogenid-Verbindungen mittels  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination, darunter auch Verbindungen wie  $[(\text{RSnSe})_2(\mu\text{-S})]$  ( $\text{R} = 2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) mit terminalen Chalkogenatomen.<sup>[67,68]</sup> Die Molekülstruktur im Kristall der gemischtvalenten Verbindung  $[(\text{RSn}^{\text{II}})(\text{RSn}^{\text{IV}}\text{Te})(\mu\text{-Te})]$  ( $\text{R} = 2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) mit terminaler Sn-Te-Einheit ist in Abbildung 1.5, rechts, als Beispiel einer effektiven  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Stabilisierung dargestellt.<sup>[69]</sup>

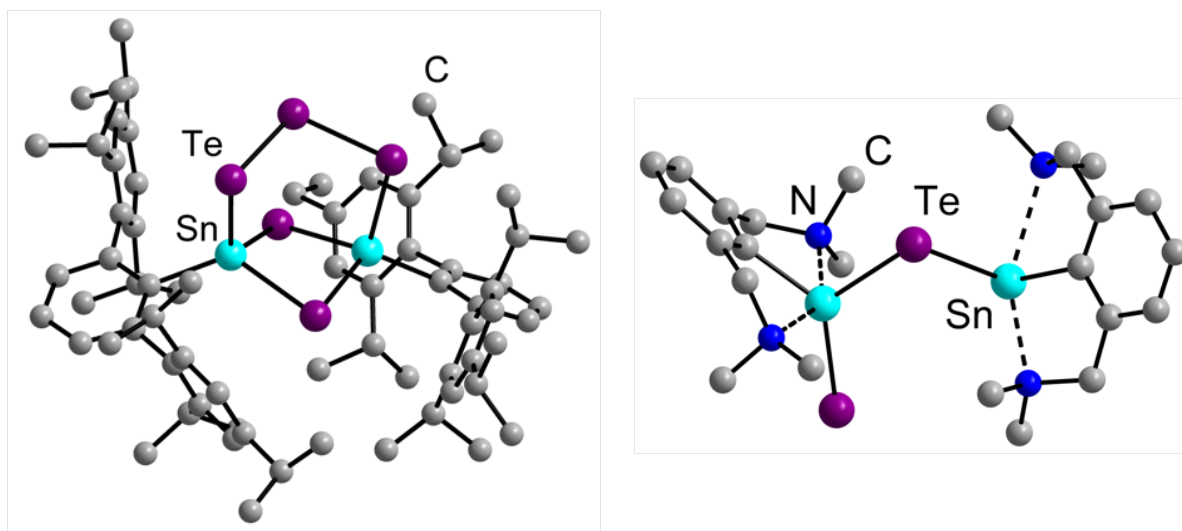


Abbildung 1.5: Molekülstrukturen von  $[\{2,6\text{-}[2,4,6\text{-(}i\text{-Pr)}_3\text{C}_6\text{H}_2\}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Sn}]_2\text{Te}_5$ <sup>[63]</sup> (links) und  $[(\text{RSn}^{\text{II}})(\text{RSn}^{\text{IV}}\text{Te})(\mu\text{-Te})]$  ( $\text{R} = 2,6\text{-(Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$ )<sup>[69]</sup> (rechts) im Kugel-Stab-Modell ohne Fehlordnung und H-Atome im Kristall.

Diskrete T/E-Käfigverbindungen können auch mittels donierender Organoelement- oder Organometallverbindungen stabilisiert werden. Sie besitzen keine T–C-Bindung, können allerdings in der Peripherie über organische Substituenten verfügen oder als Präkursoren ternärer Verbindungen dienen.<sup>[70]</sup> KURT MERZWEILER und Mitarbeiter stellten eine Serie von Verbindungen mit  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^-$ ,<sup>[71,72]</sup>  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]^-$ <sup>[73]</sup> oder

[Cp(CO)<sub>3</sub>Mo]-Substituenten wie beispielsweise [(Cp(CO)<sub>3</sub>MoSn)<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>] dar.<sup>[74]</sup> STEPHAN TRAUT *et al.* zeigten, dass sterisch stark anspruchsvolle Organosilizium-Substituenten wie *tert*-Bu<sub>2</sub>PhSi oder (Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>Si sowohl Sn/Te- als auch Pb/Te-Käfigverbindungen wie [Sn<sub>4</sub>{(Me<sub>3</sub>Si)<sub>3</sub>SiTe}<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>] stabilisieren.<sup>[75]</sup>

Die Reaktion von binären Organotetrelchalkogenid-Verbindungen mit Übergangsmetallkomplexen kann zur Bildung von ternären Clustern führen, zum Beispiel [(PhSnS<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CuPPhMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub>],<sup>[76]</sup> [Cu<sub>19</sub>S<sub>28</sub>(SnPh)<sub>12</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>],<sup>[77]</sup> [{2,6-[2,4,6-(*i*-Pr)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}-Ge}<sub>4</sub>Ni<sub>6</sub>S<sub>12</sub>]<sup>[78]</sup> oder dem gemischtvalenten Cluster [(Ph<sub>3</sub>PCu)<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Sn<sup>IV</sup>S<sub>26</sub>Cu<sub>4</sub>Sn<sup>II</sup>].<sup>[79]</sup>

## 1.3 Vorarbeiten des Arbeitskreis Dehnen

Im Arbeitskreis von STEFANIE DEHNEN wird seit einigen Jahren an Organozinnchalkogenid-Verbindungen mit funktionellen organischen Substituenten der allgemeinen Zusammensetzung [(RT)<sub>x</sub>E<sub>z</sub>] (T = Ge, Sn; E = S, Se, Te) geforscht. Die Cluster verfügen in Abhängigkeit von den organischen Substituenten, Tetrel- und Chalkogenatomen sowie eventuell zusätzlichen Übergangsmetallatomen über verschiedene Eigenschaften und Strukturen. Die funktionellen organischen Substituenten besitzen reaktive organische Gruppen, welche die Postfunktionalisierung der hybriden Cluster erlauben.

Umfangreiche Untersuchungen wurden mit dem organischen Substituenten CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-C(Me)O (R<sup>1</sup>) unternommen, welcher eine Ketongruppe besitzt.<sup>[80,81]</sup> Weitere funktionelle organische Gruppen besitzen die Carbonsäure-funktionalisierten Substituenten CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COOH<sup>[81]</sup> und CH(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub><sup>[82]</sup> sowie der Nitril-funktionalisierte Substituent CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN.<sup>[83]</sup>

Die Organotetrelsesquichalkogenid-Cluster verfügen entweder über ein Heteroadamantan-artiges oder ein Doppeldecker-artiges anorganisches Grundgerüst. Häufig besitzen Cluster mit der Möglichkeit zur Bildung intramolekularer Heteroatom→Tetrelatom LEWIS-Säure-Base-Addukte ein Doppeldecker-artiges Grundgerüst. Fehlt dieses Heteroatom im organischen Substituenten oder kann die Erhöhung der Koordinationszahl des Tetrelatoms nicht realisiert werden — dies ist teilweise bei Organogermaniumsulfid-Clustern der Fall — wird ein Heteroadamantan-artiges Grundgerüst gebildet.

Organogermaniumtellurid-Cluster bilden neben Clustern mit Doppeldecker-artiger Topologie auch Noradamantan-artige Grundgerüste unter Knüpfung von Ge-Ge-Bindungen, wie beispielsweise in [(RGe)<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>] (R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH).<sup>[82]</sup> Diskrete Organozinn-tellurid-Cluster waren vor Beginn der eigenen Arbeiten nicht bekannt. Die erhöhte Neigung der

Organozinn-tellurid-Verbindungen zur Bildung größerer Aggregate führte stattdessen in einem dokumentierten Fall zur Bildung eines  ${}^1_{\infty}[(\text{R}\text{Sn})_2\text{Te}_3^{2-}]$ -Anions.<sup>[84]</sup>

Reaktionen der organischen Substituenten der Cluster mit Molekülen komplementärer Reaktivität führten zur Erweiterung der organischen Hülle. Dies erfolgte entweder unter Retention oder unter Umlagerung der Struktur und Zusammensetzung des anorganischen Gerüsts.<sup>[85,86]</sup> Der Einfluss der Länge verbrückender organischer Substituten auf die Struktur der Cluster wurde systematisch untersucht.<sup>[87]</sup> Mit starren Substituenten wurde die Bildung molekularer Kapseln wie beispielsweise im Cluster  $[\text{R}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{20}]$  ( $\text{R} = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}\}_2\text{C}_{10}\text{H}_6$ ) beobachtet, in welchem vier organische Substituenten zwei  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$ -Einheiten miteinander verknüpfen (siehe Abbildung 1.6, links).<sup>[88]</sup>

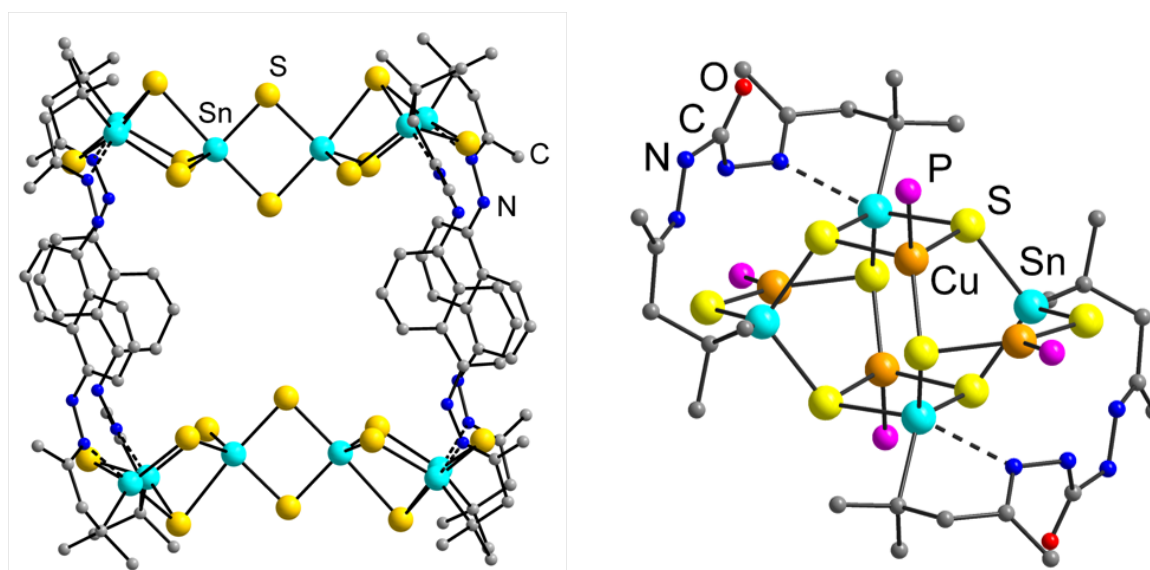


Abbildung 1.6: Molekülstrukturen von  $[\text{R}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{20}]$  ( $\text{R} = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}\}_2\text{C}_{10}\text{H}_6$ )<sup>[88]</sup> (links) und  $[\text{R}_2\text{Sn}_4(\text{CuPPh}_2\text{Me})_4\text{S}_8]$  ( $\text{R} = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}\}_2\text{CO}$ )<sup>[89]</sup> (rechts) im Kugel-Stab-Modell ohne H-Atome und  $\text{Ph}_2\text{Me}$ -Gruppen an den P-Atomen im Kristall.

Ternäre Cluster der allgemeinen Zusammensetzung  $[(\text{R}\text{Sn})_x\text{M}_y\text{E}_z]$  ( $\text{M} =$  Übergangsmetallatom) wurden durch Reaktion binärer Cluster mit Übergangsmetallkomplexen erhalten.<sup>[81,90,91]</sup> Die Reaktionssequenz ausgehend von der binären Verbindung  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  zum ternären Cluster  $[\text{R}_2\text{Sn}_4(\text{CuPPh}_2\text{Me})_4\text{S}_8]$  ( $\text{R} = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}\}_2\text{CO}$ ) legt exemplarisch die allgemeine Synthesestrategie zur Darstellung solcher ternärer Cluster dar. Im ersten Schritt reagieren die Ketongruppen des organischen Substituenten des  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$ -Clusters mit dem bifunktionellen Carbohydrazid unter Bildung des Clusters  $[\text{R}_2\text{Sn}_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}\}_2\text{CO}$ ). Nach Zugabe von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wurde

## 1 Einleitung

als intermediäre Spezies das Organothiostannat-Anion in Form des Natriumsalzes  $\text{Na}_2\text{[RSn}_2\text{S}_4\text{]}$  isoliert. Im letzten Reaktionsschritt führte die Reaktion mit  $[\text{Cu}(\text{PPh}_2\text{Me})_3\text{Cl}]$  zum ternären Cluster  $[\text{R}_2\text{Sn}_4(\text{CuPPh}_2\text{Me})_4\text{S}_8]$ .<sup>[89]</sup> Die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall ist in Abbildung 1.6, rechts, dargestellt. Der anorganische  $[\text{Sn}_4\text{Cu}_4\text{S}_8]$ -Kern besteht aus zwei  $[\text{SnCu}(\mu_3\text{-S})_2]$ -Ringen, welche über zwei  $[\text{Sn}-(\mu\text{-S})-\text{Cu}-(\mu_3\text{-S})]$ -Einheiten miteinander verknüpft werden.

Die Bildung eines Koordinationsnetzwerkes wurde im Fall der Verbindung  $[\text{Mn}_2\{(\text{OOC-CH}_2\text{CH}_2)\text{Sn}_4\text{S}_6\}(\text{MeOH})(\text{dmf})_2]$  ( $\text{dmf}$  = Dimethylformamid) beobachtet. Hier verknüpfen  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen über koordinierende Carboxylatgruppen die  $[(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2)\text{Sn}_4\text{S}_6]^{4-}$ -Cluster untereinander.<sup>[92]</sup> Im Gegensatz zur Bildung ternärer Cluster sind bei der Darstellung der Verbindung keine zusätzlichen  $\text{E}^{2-}$ -Ionen anwesend, welche eine Umorganisation des anorganischen Kerns der Verbindung bewirken.

Organozinnchalkogenid-Cluster zeigen in Lösung dynamisches Verhalten<sup>[91]</sup> und wandeln sich teilweise bei Bestrahlung mit Tageslicht in Verbindungen mit  $\text{T}^{\text{III}}\text{-T}^{\text{III}}$ -Bindungen um. Dies wurde bei der Bildung der gemischtvalenten Cluster  $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Ge}^{\text{IV}})_2(\text{R}^{\text{I}}\text{-Ge}^{\text{III}})(\text{Ge}^{\text{III}}\text{Se})\text{Se}_5]^-$ <sup>[93]</sup> und  $[\{(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}})_2\text{S}_2\}_3\text{Sn}_2^{\text{III}}\text{S}_6]$ <sup>[80]</sup> beobachtet. Die photophysikalischen Lumineszenzeigenschaften des Organozinn-Clusters wurden kürzlich mittels zeitaufgelöster Spektroskopie untersucht.<sup>[94]</sup>

Redoxaktive Ferrocenyl- oder Ruthenocenyl-Substituenten wurden erfolgreich in das organische Rückgrat von Organozinnchalkogenid-Clustern eingeführt.<sup>[95,96,97]</sup> Anhand dieser Verbindungen konnten die elektrochemische Kommunikation des anorganischen Kerns mit dem Metallkomplex und die elektrochemische Kommunikation der verschiedenen organischen Liganden einer Clustereinheit untereinander beobachtet werden.<sup>[91,98]</sup> Die Darstellung der Verbindungen sowie deren Zersetzung mit Halogenwasserstoffsäuren wurden intensiv untersucht.<sup>[99,100]</sup>

Eigene Vorarbeiten wurden im Rahmen der Masterarbeit erbracht.<sup>[101]</sup> Sie umfassen unter anderem die Darstellung des Organozinnsulfid-Clusters  $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1**,  $\text{R}^{\text{I}} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{O}$ ). Die Ergebnisse der Masterarbeit mit Bezug zur vorliegenden Arbeit werden detailliert in Kapitel 3.3 vorgestellt.

## 2 Motivation und Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung von binären und ternären Zinnchalkogenidclustern mit funktionalisierten organischen Ligandengruppen der allgemeinen Zusammensetzung  $[(R^F\text{Sn})_x\text{E}_z]$  beziehungsweise  $[(R^F\text{Sn})_x\text{M}_y\text{E}_z]$  ( $R^F$  = funktionalisierter organischer Ligand;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{M}$  = Übergangsmetallatom;  $x, y, z \in \mathbb{N}$ ).

In der Arbeitsgruppe von STEFANIE DEHNEN wurden in den letzten Jahren systematische Untersuchungen zur Synthese, Charakterisierung und Derivatisierung funktionalisierter Organotetrelchalkogenid-Clustern unternommen. Diese Arbeit stellt sich in die Tradition dieser Untersuchungen. Sie schließt sich thematisch der vorangegangenen Masterarbeit an, dort begonnene Fragestellungen und erzielte Ergebnisse werden vertieft und erweitert. Im Fokus der Untersuchungen sollten folgende Gesichtspunkte stehen:

- Detaillierte Untersuchungen des Bildungsweges von Organozinnchalkogenid-Clustern.
- Die organische Derivatisierung von Organozinnchalkogenid-Clustern mit organischen Molekülen komplementärer Reaktivität.
- Das Einführen organischer Substituenten, welche über neuartige funktionelle Gruppen verfügen. Insbesondere sind funktionelle Gruppen von Interesse, welche komplementäre Wechselwirkungen zu Halbleiteroberflächen zeigen oder sich chemisch modifizieren lassen.
- Synthese und Charakterisierung funktionalisierter Organozinnselenid- und Organozinntellurid-Clustern. Von besonderem Interesse war die Fragestellung, ob diskrete Organozinntellurid-Cluster stabil sind, beziehungsweise wie sie stabilisiert werden können.
- Die Synthese und Charakterisierung von ternären Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Clustern.
- Die Untersuchung optischer beziehungsweise optoelektronischer Eigenschaften von Organozinnchalkogenid-Clustern.

Neben der kristallographischen Strukturaufklärung an Einkristallen sollten alle Zielverbindungen spektroskopisch sowie massenspektrometrisch umfassend charakterisiert werden. Dies beinhaltete unter anderem die Verwendung von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektroskopie, EDX, UV/Vis-, IR- und RAMAN-Spektroskopie sowie ESI(+)-Massenspektrometrie. Das thermische Verhalten der Verbindungen sollte mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) betrachtet werden. Die Verwendung quantenmechanischer Methoden sollte ein zusätzliches Verständnis der elektronischen Struktur und des Bildungsweges der Organozinnchalkogenid-Cluster verschaffen. In Kooperation mit Arbeitsgruppen aus der Physik sollten die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen näher untersucht werden.



## 3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der experimentellen und quantenchemischen Ergebnisse dieser Arbeit und deren Interpretation. Zunächst werden die Grundlagen der Präsentation der Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 3.1, die allgemeine Synthesestrategie in Kapitel 3.2 sowie eigene Vorarbeiten in Kapitel 3.3 dargestellt. Die Diskussion der Darstellung neuer funktionalisierter Organozinnsulfid-Cluster erfolgt in Kapitel 3.4. Über Untersuchungen zur Bildung weiterer Organozinnochalkogenid-Komplexe und deren Darstellung wird im darauf folgenden Kapitel berichtet. Dies umfasst insbesondere die Bildung schwererer Homologe der Organozinnsulfid-Verbindungen, den Organozinnseleniden und Organozinntelluriden. Die Kristallstrukturen der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide sind Thema eines Exkurses in Kapitel 3.6. Die organische Derivatisierung binärer Verbindungen, welche in Kapitel 3.5 dargestellt wurden, führte zu Darstellung weiterer Cluster, welche Gegenstand der Diskussion in Kapitel 3.7 sind. Schließlich wird in Kapitel 3.8 gezeigt, dass die Darstellung und organische Derivatisierung ternärer Münzmetall-Organozinnochalkogenid-Cluster möglich ist. Abschließend erfolgt die strukturelle Diskussion weiterer Verbindungen, welche im originärem Sinn dieser Arbeit keine Zielverbindungen darstellen.

### 3.1 Allgemeine Anmerkungen

Die Abbildung von Molekülstrukturen erfolgt im Allgemeinen durch Darstellung der Atome mit Schwingungsellipsoiden. Wasserstoffatome sind hiervon ausgenommen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome innerhalb der dargestellten Ellipsoide wird jeweils in der Bildunterschrift angegeben. Die Darstellung der Molekülstrukturen im Kristall erfolgt teilweise im Kugel-Stab-Modell oder Kalottenmodell. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in einigen Fällen auf die Darstellung der Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Wasserstoffatome von organischen Gruppen beziehungsweise die Abbildung von Schwingungsellipsoiden verzichtet. Durchgezogene Linien in Strukturabbildungen sind als Bindungen zwischen den beteiligten Atompaaren zu verstehen. Gestrichelte

Linien stellen schwächere Wechselwirkungen inter- sowie intramolekularer Natur dar, wie etwa Wasserstoffbrückenbindungen oder LEWIS-Säure-Base-Addukte. Dies gilt insbesondere für intramolekulare O→Sn- sowie N→Sn-Koordination, bei denen die beobachteten Heteroatom...Sn-Distanzen deutlich oberhalb der Summe der Kovalenzradien ( $\Sigma(r_{cov}(\text{O}\cdots\text{Sn})) = 2.03 \text{ \AA}$ ,  $\Sigma(r_{cov}(\text{N}\cdots\text{Sn})) = 2.11 \text{ \AA}$ ) der beteiligten Atome liegen.<sup>[102]</sup>

In den Strukturabbildungen erhält jedes Atom eines Elementes durchgehend eine bestimmte Farbe: Ag (rot), Au (orange), C (grau), Cl (grün), Cu (braun), H (grau), N (blau), O (rot), P (magenta), S (gelb), Se (orange), Si (grau), Sn (cyan) und Te (violett).

Der Punkt wird anstelle des Kommas als Dezimaltrennzeichen im Rahmen dieser Arbeit verwendet.

Zwischen den Begriffen „Cluster“ und „Komplex“ wird keine genaue Abgrenzung getroffen. Die Begriffe werden synonym für größere Komplexe mit annähernd sphärischer Morphologie verwendet.

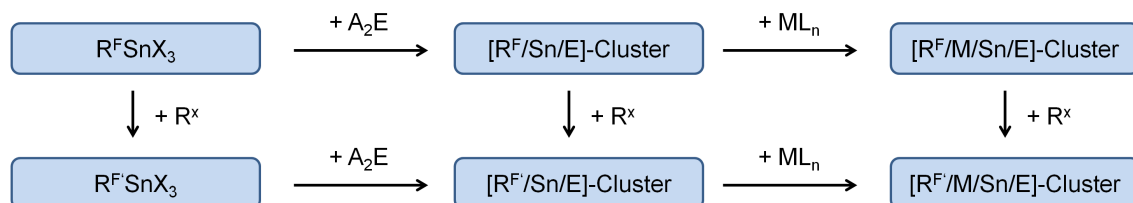
Neue Verbindungen werden fortlaufend in fetten arabischen Ziffern nummeriert, verwendete literaturbekannte Verbindungen erhalten als Benennung fette lateinische Buchstaben mit Ausnahme des Buchstabens **I**, um Verwechslungen auszuschließen. Experimentell nicht nachgewiesene beziehungsweise isolierte Verbindungen werden fortlaufend in kleinen fetten römischen Ziffern nummeriert. Im Anhang dieser Arbeit befindet sich ein Verbindungsverzeichnis.

Symmetrieoperatoren, welche Moleküle intramolekular verknüpfen, werden in kleinen kursiven römischen Ziffern in jedem Unterkapitel fortlaufend nummeriert. Symmetrieoperatoren, welche Moleküle intermolekular verknüpfen, werden hingegen in kleinen kursiven römischen Buchstaben in jedem Unterkapitel fortlaufend nummeriert mit Ausnahme des Buchstabens *i*, um Verwechslungen auszuschließen.

## 3.2 Allgemeine Synthesestrategie

Die grundlegende Synthesestrategie zur zielgerichteten Darstellung funktionalisierter binärer und ternärer Organozinnchalkogenid-Komplexe im Rahmen dieser Arbeit wird im Folgenden dargestellt, eine graphische Darstellung findet sich in Schema 3.1. Ausgehend von funktionalisierten Organozinntrihalogeniden  $\text{R}^{\text{F}}\text{SnX}_3$  ( $\text{R}^{\text{F}}$  = funktionalisierter organischer Ligand, X = Halogenatom) können durch Reaktion mit Alkalimetallchalkogeniden beziehungsweise Bis(trimethylsilyl)chalkogeniden  $\text{A}_2\text{E}$  (A = Alkalimetallatom, (Me<sub>3</sub>Si); E = S, Se, Te) binäre Organozinnchalkogenid-Verbindungen erhalten werden.

Dieses Vorgehen findet in der Literatur breite Anwendung. Ternäre Cluster können durch Umsetzung binärer Verbindungen mit Übergangsmetallverbindungen, speziell mit Übergangsmetallkomplexen  $ML_n$ , gebildet werden. In jedem Syntheseschritt kann optional — im Sinne einer orthogonal durchführbaren Reaktion — die Reaktion der funktionalisierten organischen Liganden  $R^F$  mit organischen Molekülen komplementärer Funktionalität  $R^X$  zu organisch modifizierten Verbindungen  $R^{F'}$  erfolgen. Diese Verbindungen können in gleicher Weise zu binären und ternären Clustern umgesetzt werden.

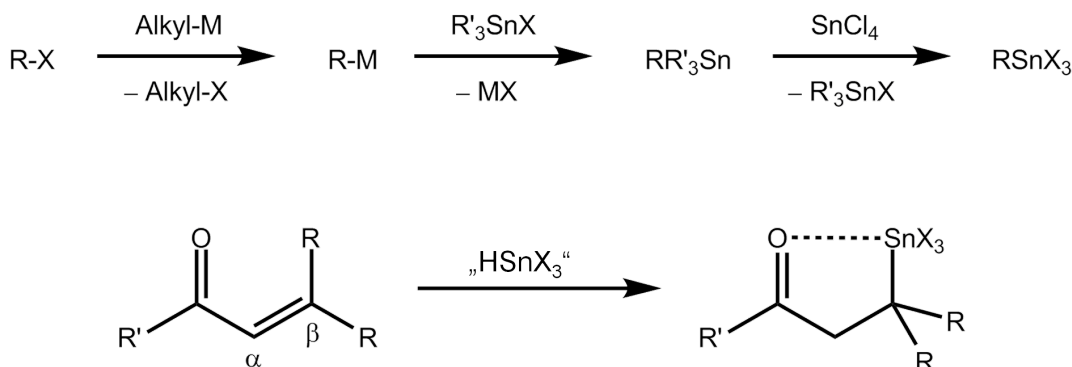


Schema 3.1: Allgemeine Synthesestrategie zur Darstellung funktionalisierter binärer und ternärer Organozinnchalkogenid-Verbindungen ( $R^F$ ,  $R^{F'}$  = funktionalisierter organischer Ligand;  $R^X$  = organisches Molekül komplementärer Funktionalität; A = Alkalimetall,  $(Me_3Si)$ ; E = S, Se, Te; M: Übergangsmetallatom;  $ML_n$  = Übergangsmetallverbindung; X = Halogenatom).

Die funktionalisierten Organozinntrihalogenide enthalten bereits die organische Funktionalität, welche später die binären und ternären Organozinnchalkogenid-Cluster besitzen sollen. Zudem verfügen sie über drei Halogenid-Substituenten am Zinnatom, welche in nachfolgenden Syntheseschritten die Bildung diskreter Käfigverbindungen durch die Einführung verbrückender Chalkogenid-Substituenten ermöglichen.<sup>1</sup> Die Funktion der organischen Substituenten besteht zum einen darin, die Bildung oligomerer und polymerer Organozinnchalkogenid-Spezies durch sterische Hinderung zu unterbinden. Zum anderen kann über den organischen Substituenten Einfluss auf die elektronische Situation am Zinnatom und damit auch am späteren Cluster genommen werden — neben der Wahl des Chalkogenatoms und der Zusammensetzung des Clusters. Zudem sind organische Liganden, die eine funktionelle Gruppe tragen, zur nachfolgenden Reaktion mit organischen Molekülen komplementärer Reaktivität in der Lage. Die Darstellung maßgeschneiderter Organozinntrihalogenide ist aus diesem Grund obligat, um einen zielgerichteten Zugang zu funktionalisierten Organozinnchalkogenid-Clustern zu erhalten. Die

<sup>1</sup>Prinzipiell könnten statt Halogenid-Substituenten auch Alkoxid-Substituenten verwendet werden. Die synthesespezifischen Möglichkeiten zur Darstellung dieser Verbindungen sind allerdings äußerst begrenzt. Oftmals ist sogar die vorherige Darstellung der entsprechenden Organozinntrihalogenide vonnöten.

synthesetechnischen Möglichkeiten zur Darstellung von Organozinntrihalogenid-Verbindungen sind allerdings begrenzt. Hinzu kommt, dass die organische Funktionalität die LEWIS-sauren Eigenschaften der Zinntrihalogenid-Einheit tolerieren können muss. Möglichkeiten der Darstellung von Organozinntrihalogeniden mit funktionalisierten organischen Substituenten werden im Folgenden diskutiert.



Schema 3.2: Zwei Methoden zur Darstellung funktionalisierter Organozinntrihalogenid-Verbindungen  $\text{RSnX}_3$ : Transmetallierung und anschließende KOCHESHKOV-sche Redistribution einer gemischt substituierten Tetraorganozinn-Verbindung  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  (oben) sowie Hydrostannylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen (unten) ( $\text{R}, \text{R}'$  = organische Substituenten, im Fall der Hydrostannylierung auch  $\text{OH}$ ;  $\text{M} = \text{Li}, \text{MgX}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Die Darstellung von funktionalisierter Organozinntrihalogeniden in einer nach K. A. KOCHESHKOV benannten Redistributionsreaktion zwischen einer gemischt substituierten Tetraorganozinn-Verbindung  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  und Organozinntrihalogeniden<sup>[103,104]</sup> zeichnet sich insbesondere durch die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus (siehe Schema 3.2, oben). Das Repertoire dieser Reaktion wurde dabei in den letzten Jahrzehnten stetig erweitert. Es kamen Organozinntrihalogenide mit funktionellen Gruppen wie Alkoholen, Ethern, Alkenen, Alkinen, Halogeniden<sup>[105,106,107]</sup> und auch Phosphinen<sup>[108]</sup> zum Einsatz. Zur Durchführung der Redistributionsreaktion muss zunächst eine gemischt substituierte Tetraorganozinn-Verbindung der Form  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  dargestellt werden. Dies geschieht vielfach durch Überführung einer Organohalogenid-Verbindung  $\text{RX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) in ihre entsprechende metallorganische Lithium- oder GRIGNARD-Verbindung  $\text{MR}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{MgX}$ ) und anschließende Transmetallierungsreaktion mit einem Organozinnmonohalogenid  $\text{R}'_3\text{SnX}$  ( $\text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ).<sup>2</sup> Die direkte Darstellung von  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  ist durch Reaktion des Organohalogenids  $\text{RX}$  mit *in situ* dargestelltem Tricyclohexylstannylolithi-

<sup>2</sup>Die direkte Reaktion der metallorganischen Lithium- oder GRIGNARD-Verbindung mit Zinn(IV)-halogeniden ist nicht zielführend. Sie führt zur Bildung eines Gemisches von verschiedenen Organozinn-

um  $\text{Cy}_3\text{SnLi}$  ebenfalls möglich.<sup>[109,110]</sup> In einigen Fällen kann auch mittels radikalischer Substitution mit Triorganozinnhydrid-Verbindungen eine Verbindung des Typs  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  erhalten werden.<sup>[111]</sup> In einer Redistributionsreaktion von  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  mit  $\text{SnX}_4$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) wird schließlich das Organozinntrihalogenid  $\text{RSnX}_3$  dargestellt, das Nebenprodukt  $\text{R}'_3\text{SnX}$  muss abgetrennt werden. Organozinntrihalogenid-Verbindungen können auch in Redistributionsreaktionen mit LEWIS-Säuren wie  $\text{SbCl}_5$  beziehungsweise  $\text{BCl}_3$ <sup>[112]</sup> oder mittels Katalyse durch Platin-Komplexe<sup>[113]</sup> dargestellt werden.

Einen direkten Zugang zu Organozinntrihalogenid-Verbindungen bietet die Hydrostannylierung aktivierter ungesättigter Verbindungen mittels „ $\text{HSnX}_3$ “ ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (siehe Schema 3.2, unten). „ $\text{HSnX}_3$ “ liegt als Disolvat-Komplex polarer Lösungsmittelmoleküle vor und wird jeweils frisch durch Einleiten der Halogenwasserstoffe  $\text{HX}$  in das entsprechende polare Lösungsmittel erhalten, in welchem Zinn(II)-halogenid suspendiert vorliegt.<sup>[114,115]</sup> Das hierbei am häufigsten verwendete Lösungsmittel ist Diethylether. Bei der Darstellung von  $\text{HSnCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  kann auf die Gaseinleitung von Chlorwasserstoff allerdings auch verzichtet werden, indem die Verbindung durch Reaktion von  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  in Diethylether generiert wird.<sup>[116]</sup> Die Hydrostannylierung gelingt im Allgemeinen gut für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen.<sup>[115,117,118]</sup> Die  $[\text{SnX}_3]$ -Einheit addiert selektiv in  $\beta$ -Position der Carbonylgruppe. Das Sauerstoff-Atom der Carbonylgruppe und das Zinnatom bilden ein intramolekulares LEWIS-Säure-Base-Addukt, wodurch ein  $\text{Sn}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}$ -Fünfring entsteht. Pro Carbonylgruppe ist nur eine  $\alpha, \beta$ -Doppel beziehungsweise Dreifachbindung aktiv. RONALD E. HUTTON und JOSEPH W. BURLEY schlugen einen polaren Reaktionsmechanismus vor, bei dem ein  $\text{HSnCl}_3$ -Intermediat über das H-Atom an der Carbonylgruppe koordiniert wird. Das nucleophile  $[\text{SnCl}_3]^\delta-$ -Fragment greift in der Folge an der elektrophilen  $\beta$ -Position der Carbonylgruppe in einer 1,4-MICHAEL-Addition an.<sup>[115]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden funktionalisierte Organozinntrihalogenide ausschließlich mittels KOCHESHKOVscher Redistributionsreaktion von Tetraorganozinn-Verbindung des Typs  $\text{RR}'_3\text{Sn}$  oder Hydrostannylierung  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Carbonyl-Verbindungen dargestellt. Weitere Möglichkeiten der Darstellung funktionalisierter Organozinntrihalogenid-Verbindungen sollen dennoch nicht unerwähnt bleiben und werden im Folgenden aufgelistet. SANDER H. L. THOONEN *et al.* berichteten in einem Übersichtsartikel über allgemeine synthesesynthetische Möglichkeiten zur Darstellung von Organozinn(IV)-Halogenid-Verbindungen. Aspekte der Ausführungen zur Darstellung funktionalisierter

---

halogeniden ( $\text{R}_4\text{Sn}$ ,  $\text{R}_3\text{SnX}$ ,  $\text{R}_2\text{SnX}_2$ ,  $\text{RSnX}_3$  und überschüssigem  $\text{SnX}_4$ ), welche aufwändig getrennt werden müssen.

Organozinntrihalogenid-Verbindungen wurden in der folgenden Auflistung übernommen.<sup>[119]</sup>

- Über die Substitution der Phenylgruppen in *i*-PrPh<sub>3</sub>Sn mittels Chlorwasserstoff zu *i*-PrSnCl<sub>3</sub> berichteten HEINRICH PUFF und HANS REUTER.<sup>[120]</sup> Spätere Arbeiten zeigten, dass diese Reaktion im Allgemeinen gut für einfache Verbindungen mit verbleibendem aliphatischen Substituenten<sup>[121]</sup> oder auch Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub> gelingt.<sup>[122]</sup> Ferner werden O-Atome in Methylphenolethern toleriert.<sup>[123]</sup> Die Substitution von Phenylgruppen kann auch mittels im Überschuss eingesetzten Iodmonochlorids<sup>[124]</sup> oder elementaren Broms erreicht werden.<sup>[125,126]</sup> Die vollständige Substitution der Phenylgruppen durch Einsatz von Halogenwasserstoffen, elementarem Halogenen wie Brom oder Iod sowie Quecksilber(II)-chlorid gestaltet sich hingegen bei Verbindungen mit komplexeren organischen beziehungsweise sterisch anspruchsvollen Substituenten schwierig und bleibt häufig unvollständig.<sup>[123,125,127]</sup>
- $\omega$ -Halogenalkylzinntrihalogenid-Verbindungen können mittels oxidativer Addition von  $\alpha,\omega$ -Dihalogenalkanen an Zinn(II)-halogeniden mittels Katalyse von Trialkylantimon-Verbindungen dargestellt werden.<sup>[128,129]</sup>
- 3-Halogenalkene reagieren ebenfalls direkt mit Zinn(II)-halogeniden durch Katalyse von Platin- oder Palladium-Komplexen.<sup>[130]</sup>
- Silylenolether reagieren mit Zinntetrachlorid zu den entsprechenden  $\alpha$ -Trichlorstannylketonen.<sup>[131]</sup>
- Elektrophile Ringöffnungsreaktionen von Trimethylsilyl-substituierten Cyclopropanen mittels Zinntetrachlorid ergeben homoallylisch substituierte Organozinntrichloride.<sup>[132]</sup>
- Mesitylkupfer reagiert im äquimolaren Verhältnis mit Zinntetrachlorid selektiv zu Mesitylzinntrichlorid.<sup>[133]</sup> Auch Alkylaluminium-Verbindungen bilden mit Zinntetrachlorid Monoalkylzinntrichloride.<sup>[134]</sup>
- Heterobimetallische Komplexe mit SnCl<sub>3</sub>-Substituenten können durch Insertion von Zinn(II)-chlorid in die M–Cl-Bindung von Übergangsmetallkomplexen erhalten werden. Dies ist unter anderem für Eisen-,<sup>[73]</sup> Rhodium-,<sup>[135]</sup> Palladium-<sup>[136]</sup> und Iridium-Komplexe<sup>[137]</sup> bekannt.

- Die zielgerichtete Darstellung von Organozinntrihalogeniden aus Alkylhalogeniden und elementarem Zinn ist nicht bekannt. Im Fall der Reaktion von Methylchlorid mit Zinn in Gegenwart eines komplexen Katalysatorsystems unter hohem Druck und hohen Temperaturen entsteht ein Gemisch von Trimethylzinnchlorid, Dimethylzinndichlorid und Methylzinntrichlorid.<sup>3</sup> Methylzinntrichlorid kann nach chromatographischer Trennung des Gemisches in geringen Ausbeuten erhalten werden. Dimethylzinndichlorid ist das Hauptprodukt der Reaktion.<sup>[139]</sup>
- P. PFEIFFER und R. LEHNARDT beschrieben in ersten grundlegenden Arbeiten zur Organozinnchemie die Darstellung von Methylzinntrihalogeniden durch Azidolyse von „Methylstannonsäure“ mittels Halogenwasserstoffen.<sup>[43,140]</sup> Aliphatische und aromatische Organozinnoxide, -hydroxide und -alkoxide reagieren ferner mit Ammoniumhalogeniden zu Organozinnhalogenid-Verbindungen, wie K. C. PANDE zeigte.<sup>[141]</sup> Die Entstehung von Organozinntrihalogeniden bei diesen Umsetzungen ist allerdings nicht bekannt.

Die Darstellung von Organozinnchalkogenid-Komplexen erfolgt gemäß Schema 3.1 mittels Substitution der Halogenatome durch Chalkogenatome, welche zwei oder mehr Zinnatome miteinander verknüpfen. Terminale Chalkogenid-Substituenten werden dabei nur selten beobachtet.<sup>[69]</sup> Die Anzahl verbrückender Chalkogenatome pro Zinnatom ist für den Aufbau der Organozinnchalkogenid-Komplexe entscheidend. Die beobachteten Motive reichen von Dimeren über Ringe bis hin zu Käfig-Verbindungen. Die Reinheit der Organozinnchalkogenid-Verbindungen ist dabei von grundlegender Bedeutung, um Nebenreaktionen und Produktgemische zu vermeiden. Prinzipiell bieten sich als Chalkogenid-Quelle entweder Alkalimetallchalkogenide oder Bis(trimethylsilyl)chalkogenide an, neben den früher ebenfalls eingesetzten Hydrogenchalkogeniden.<sup>[43,44,142]</sup> Die Triebkraft der Reaktionen ist die Bildung des Alkalimetallhalogenids respektive des Trimethylsilylhalogenids. Die selektive Darstellung der Cluster gelingt durch Abtrennung aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in dem verwendeten Lösungsmittel(-gemisch) oder durch die stöchiometrische Kontrolle der Reagenzien. Bei der Verwendung von Natriumsulfid kann in einem wässrigen Medium gearbeitet werden. Häufig wird ein Aceton/Wasser-Lösungsmittelgemisch verwendet, aus welchem die gebildeten Cluster ausfallen, während das gebildete Natriumchlorid in Lösung bleibt.<sup>[52]</sup> Die Verwendung

<sup>3</sup>Die Reaktion von Iodethan und Zinn bei einer Temperatur von 160 °C führte durch EDWARD FRANKLAND im Jahr 1849 zur Darstellung von Diethylzinndiodid, der ersten bekannten Organozinnverbindung.<sup>[138]</sup>

### 3 Ergebnisse und Diskussion

schwererer Chalkogenhomologe lässt das Arbeiten in wässrigem Medium im Allgemeinen nicht zu. Stattdessen kann, wie für Organogermaniumchalkogenide gezeigt wurde, das Alkalimetall-Chalkogenid in Tetrahydrofuran (THF) suspendiert werden. Ein Teil des Alkalimetall-Chalkogenids löst sich und reagiert mit dem Organotetreltrihalogenid, während das gebildete Alkalimetallhalogenid aus der Lösung ausfällt.<sup>[82]</sup> Alternativ kann auch auf flüssigen Ammoniak als Lösungsmittel zurückgegriffen werden.<sup>[84]</sup> Die Verwendung der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide besitzt geringere Restriktionen an das verwendete Lösungsmittel, ermöglicht einfaches präparatives Arbeiten und die spektroskopische Verfolgung der Reaktion; die Bildung ionischer Spezies wird unterdrückt.<sup>[52]</sup> Zudem kann das gebildete Trimethylsilylhalogenid aufgrund seiner Flüchtigkeit einfach abgetrennt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Organozinnchalkogenid-Komplexe ausschließlich durch Reaktion von Organozintrichloriden mit  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in einem Aceton/Wasser-Lösungsmittelgemisch oder mit Bis(trimethylsilyl)chalkogeniden in organischen Lösungsmitteln dargestellt. Insbesondere das Arbeiten mit Bis(trimethylsilyl)chalkogeniden stellte sich als zweckmäßig heraus und wurde mit den homologen Verbindungen Bis(trimethylsilyl)sulfid, -selenid und -tellurid durchgeführt.

Zur Bildung ternärer Cluster musste oftmals eine zusätzliche Chalkogenid-Quelle zugegeben werden. Hier boten sich wiederum Alkalimetall-Chalkogenide oder Bis(trimethylsilyl)chalkogenide an. Die Reaktion mit Alkalimetall-Chalkogeniden generiert ionische Intermediate, was oftmals das Arbeiten in wässriger Lösung erfordert und die Verwendung schwererer Chalkogenhomologe ausschließt. RALF HAUSER und KURT MERZWEILER zeigten exemplarisch, dass durch Reaktion des Organozinnsulfid-Komplexes  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  mit  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in wässriger Acetonlösung das  $[\text{PhSnS}_3]^{3-}$ -Anion gebildet wird.<sup>[143]</sup> Die Reaktion des entsprechenden Natriumsalzes  $[\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_{6.5}(\text{EtOH})][\text{PhSnS}_3]\cdot 3\text{EtOH}$  mit  $[\text{Cu}(\text{PMe}_2\text{Ph})\text{Cl}]$  in Anwesenheit von 2,2'-Bipyridyl in THF führte zur Bildung des ternären Clusters  $[(\text{PhSnS}_3)_2\{\text{Cu}(\text{PMe}_2\text{Ph})\}_6]$ .<sup>[76]</sup> Die Reaktion von Bis(trimethylsilyl)chalkogeniden ist universell einsetzbar und ebenfalls für Organozinn-Verbindungen literaturbekannt.<sup>[73,77]</sup> Ganz allgemein können die Bis(trimethylsilyl)chalkogenid-Verbindungen zur Synthese von Übergangsmetall-Chalkogenid-Clustern verwendet werden.<sup>[144]</sup> Eine Variante stellt die Verwendung von Organo(trimethylsilyl)chalkogeniden, wie beispielsweise  $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{Te}$ , dar. Teilweise wird nur die Trimethylsilyl-Gruppe durch ein Chalkogenatom substituiert, sodass der verbleibende organische Substituent die weitere kinetische Stabilisierung des Clusters bewirkt oder das Einführen von Funktionalitäten in der Peripherie des Clusters erlaubt.<sup>[145,146]</sup>



Die Darstellung ternärer Cluster erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch Reaktion zuvor synthetisierter binärer Organozinnchalkogenid-Komplexe mit Übergangsmetallkomplexen. Die Übergangsmetallkomplexe besaßen im Allgemeinen Phosphan-Substituenten, welche zur kinetischen Stabilisierung der Produkte beitragen sollten.

Die Reaktion der organischen Substituenten mit organischen Molekülen komplementärer Funktionalität kann gemäß Schema 3.1 in jedem Schritt der Synthese erfolgen. Diese Reaktion muss hochselektiv und in hohen Ausbeuten gelingen, da sie pro Clustermolekül mehrfach erfolgt. Eine Aufreinigung der Cluster ist problematisch und häufig nur über (fraktionierte) Kristallisation möglich. Im Arbeitskreis STEFANIE DEHNEN wurden zahlreiche Reaktionen von Hydrazinen mit Carbonylgruppen organischer Substituenten beschrieben beziehungsweise die Reaktion eines Aldehyds und der Hydrazongruppe organischer Substituenten. Die organische Derivatisierung der organischen Peripherie der Cluster kann entweder unter Retention oder mit einer Umorganisation des anorganischen Grundgerüsts verbunden sein.

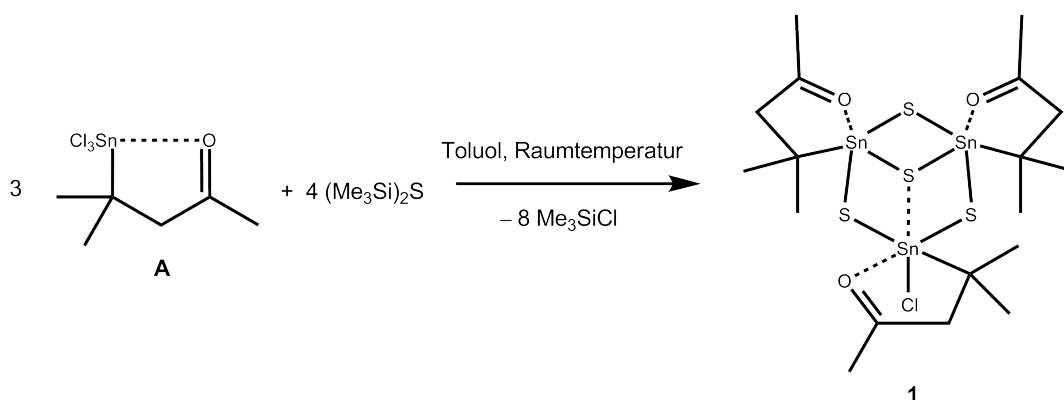
Gemäß der Zielsetzung dieser Arbeit sollen die organischen Substituenten „funktio-niell“ sein. Dies kann zum einen durch ihre räumliche Gestalt geschehen, indem komplementäre Wechselwirkungen mit ausgewählten Substraten ermöglicht werden. Eine weitere Möglichkeit stellt die gezielte Beeinflussung der elektronischen Eigenschaften der Substituenten dar, mit welchem gleichfalls der anorganische Kern beeinflusst werden kann. Schließlich kann über Einführung funktioneller Gruppen die chemische Modifikation des Clusters erfolgen.

### 3.3 Eigene Vorarbeiten

Im Folgenden wird kurz die dieser Arbeit zeitlich und thematisch vorangegangenen Masterarbeit Bezug genommen.<sup>[101]</sup> Ein Teil der damals dargestellten Verbindungen besitzt Relevanz für diese Arbeit, da diese als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen dienten.

Im Rahmen der Masterarbeit gelang die Darstellung des Organozinn-sulfid-Clusters  $[(R^1Sn)_3S_4Cl]$  (**1**,  $R^1 = CMe_2CH_2C(Me)O$ ) durch die Reaktion des Organozinntrichlorids  $R^1SnCl_3$  (**A**) mit dem Sulfurierungsreagenz  $(Me_3Si)_2S$  in Toluol (siehe Schema 3.3). Die Verbindung fiel aus dem Lösungsmittel als farbloser Niederschlag aus und konnte abfiltriert werden. Sie stellt ein Intermediat der Reaktion des Organozinntrichlorids  $R^1SnCl_3$  zum bekannten Organozinn-sesquichalkogenid  $[(R^1Sn)_4S_6]$  (**F**) dar,<sup>[80]</sup> indem drei Moläquivalente  $R^1SnCl_3$  mit vier Moläquivalenten  $(Me_3Si)_2S$  reagieren. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen findet keine weitere Reaktion statt. Die Verwendung

von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  zur Darstellung von Verbindung **1** ermöglichte, wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert, im Gegensatz zur literaturbekannten Darstellung von  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  das Arbeiten in einem nicht-wässrigem Medium. Die Qualität der Kristallstrukturbestimmung im Einkristall-Röntgenbeugungsexperiment wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verbessert. Eine kurze Diskussion der Struktur der Verbindung im Kristall ist aus diesem Grund im Folgenden zu finden. Zur weiteren Charakterisierung wurden  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Experimente durchgeführt. Eine optimierte Synthesevorschrift ermöglichte die Erhöhung der Ausbeute und des Stoffumsatzes der Reaktion. Über diese Ergebnisse wird in Kapitel 3.5.1 dieser Arbeit berichtet.



Schema 3.3: Reaktionsschema zur Bildung von Verbindung **1**.

Das Lösen des aus Toluol ausgefallenen Feststoffs in Dichlormethan und Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation farbloser Platten, die mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 11.480(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.407(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9873(19) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.384(14)^\circ$  und  $V = 2893.3(8) \text{ \AA}^3$ . Das anorganische Grundgerüst der Verbindung besteht aus einem gewellten alternierenden Sn/S-Sechsring, welcher durch ein Schwefelatom überbrückt wird, wodurch sich ein Defekt-Heterocuban-artiges Motiv bildet (siehe Abbildung 3.1). Zwei der Zinnatome (Sn2 und Sn3) besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Das den Sn/S-Sechsring überbrückende  $\mu_3$ -Schwefelatom S3 besetzt die gemeinsame axiale Position dieser Koordinationspolyeder, die anderen Positionen werden durch Sauerstoffatome des bidentaten organischen Liganden besetzt (O2–Sn2–S3:  $176.23(16)^\circ$ , O3–Sn3–S3:  $178.02(14)^\circ$ ). Das dritte Zinnatom Sn1 wird zusätzlich durch ein Chloratom koordiniert, wodurch es eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung besitzt, in der eine Hemisphäre vollständig durch Schwefelatome besetzt ist. Die  $\text{Sn1} \cdots \text{S3}$ -

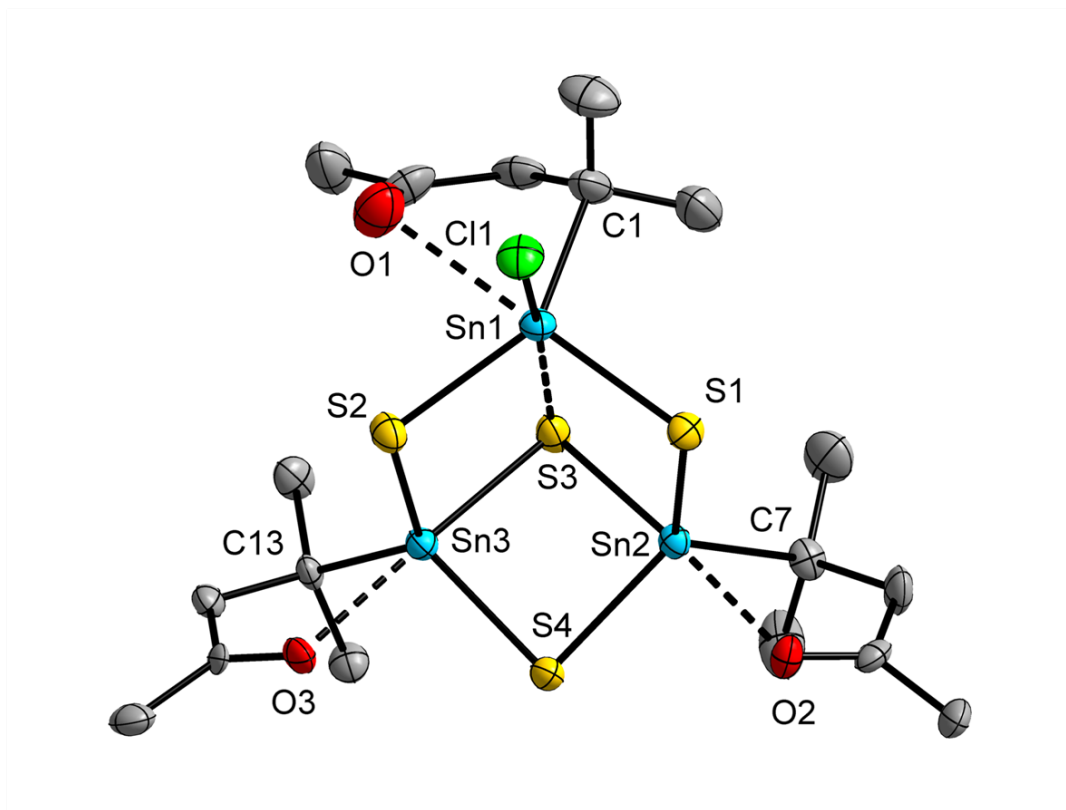


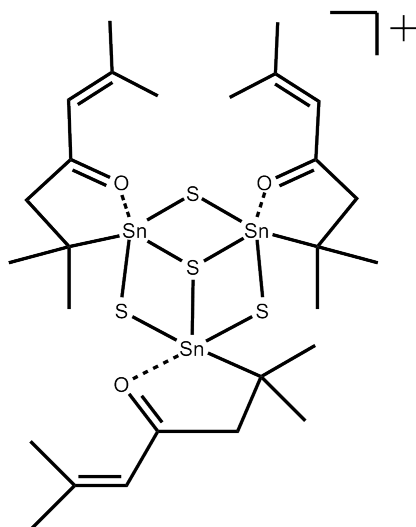
Abbildung 3.1: Molekülstruktur von Verbindung **1** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.244(10), S1–Sn1: 2.463(2), S2–Sn1: 2.431(3), S3–Sn1: 2.979(2), Cl1–Sn1: 2.445(2), O1–Sn1: 2.717(6), C7–Sn2: 2.185(9), S1–Sn2: 2.390(2), S3–Sn2: 2.504(2), S4–Sn2: 2.424(2), O2–Sn2: 2.432(5), C13–Sn3: 2.164(8), S2–Sn3: 2.392(2), S3–Sn3: 2.488(2), S4–Sn3: 2.427(2), O3–Sn3: 2.422(6); S1–Sn1–S3: 83.67(5), S2–Sn1–S3: 83.22(7), C1–Sn1–O1: 68.1(3), C1–Sn1–S2: 141.1(3), O1–Sn1–S1: 175.38(17), Cl1–Sn1–S3: 172.5(7), S1–Sn2–S3: 96.44(7), S1–Sn2–S4: 112.40(8), S3–Sn2–S4: 91.74(7), C7–Sn2–O2: 76.1(2), O2–Sn2–S3: 176.23(16), S2–Sn3–S3: 95.62(8), S2–Sn3–S4: 112.31(7), S3–Sn3–S4: 92.05(8), C13–Sn3–O3: 75.6(3), O3–Sn3–S3: 178.02(14), Sn1–S1–Sn2: 95.82(7), Sn1–S2–Sn3: 96.66(9), Sn2–S3–Sn3: 83.41(6), Sn1–S3–Sn2: 81.6(7), Sn1–S3–Sn3: 81.9(7), Sn2–S4–Sn3: 86.42(7).

Distanz ist mit 2.979(2) Å deutlich größer als die anderen Sn–S-Distanzen (2.390(2)–2.504(2) Å). Dies könnte auf den starken *trans*-Effekt des Chlorid-Substituenten zurückzuführen sein. Durch den *trans*-Effekt der Sauerstoff-Substituenten sind die Sn–S-Bindungen S3–Sn2 (2.504(2) Å) und S3–Sn3 (2.488(2) Å) länger als die anderen Sn–S-Bindungen (2.390(2)–2.463(2) Å). Die bidentaten organischen Liganden an Sn2 und Sn3 bilden nahezu planare Sn–C–C–O-Fünfringe mit einem O–Sn–C-Winkel von 76.1(2)° an Sn2 und 75.6(3)° an Sn3. Die Sn···O-Distanz beträgt dabei 2.432(5) Å (O2–Sn2) beziehungsweise 2.422(6) Å (O3–Sn3). Im Fall des oktaedrisch umgebenen Atoms Sn1 steht das Zinnatom deutlich aus der Ebene der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome heraus. Die O1···Sn1-Distanz ist hier mit 2.717(6) Å deutlich größer und der O–Sn–C-Winkel ist mit 68.1(3)° spitzer als im zuvor besprochenem Fall. Die höhere Koordinationszahl am Zinnatom induziert eine Verzerrung des Sn–C–C–O-Fünfrings. Die S–Sn–S-Winkel des Komplexes betragen 83.22(7)° bis 105.78(7)°. Die Atome Sn2 und Sn3 bilden zusammen mit S3 und S4 einen Sn/S-Vierring, der mit 83.41(6)° an S3 und 86.42(7)° an S4 über spitzere Sn–S–Sn-Winkel verfügt als die zu Sn1 verbrückenden Schwefelatome S1 (Sn1–S1–Sn2: 95.82(7)°) und S2 (Sn1–S2–Sn3: 96.66(9)°).

Die Strukturparameter von Verbindung **1**, insbesondere im Hinblick auf die Defekt-Heterocuban-artige Einheit, sind ähnlich zu literaturbekannten Beispielen von Organozinn-Verbindungen<sup>[66,71]</sup> wie auch von anorganischen Sulfidostannat-Anionen.<sup>[147]</sup> Bei den angeführten Beispielen zeigen sich ebenfalls zu  $\mu_3$ -verbrückenden Schwefelatomen größere Sn–S-Distanzen. Des Weiteren bietet sich der Vergleich zu  $[(R^1Sn)_4S_6]$  an.<sup>[80]</sup> Die Sn–S-Bindungslängen, die Koordinationsumgebung sowie die Sn–S–Sn-Winkel an den trigonal-bipyramidal umgebenen Zinnatomen in Verbindung **1** sind in guter Übereinstimmung mit der genannten Verbindung. Eine oktaedrische Koordinationsumgebung am Zinnatom wird für Organozinnchalkogenide seltener beobachtet.<sup>[148]</sup>

Ein weiterer Teil der Masterarbeit bestand in der Darstellung funktionalisierter Organozinntrichloriden, die weiter zu Organozinn-sulfiden umgesetzt werden sollten. Dazu wurde nach literaturbekannter Vorschrift unter anderem das Organozinntrichlorid  $R^2SnCl_3$  (**B**,  $R^2 = CMe_2CH_2C(O)CHCMe_2$ ) dargestellt.<sup>[115]</sup> Durch die Reaktion von Verbindung **B** mit  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in einem Aceton/Wasser-Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur von  $-5^\circ C$  fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Bildung eines  $[C_{27}H_{46}O_3S_4Sn_3]^+$ -Fragments in Lösung konnte unter ESI(+)-Bedingungen massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Dieses Fragment könnte aus einem  $[Sn_3S_4]$ -Defekt-Heterocuban-artigem Grundgerüst bestehen, welches jeweils drei organische Substituenten an den Zinnatomen besitzt. Die postulierte Struktur des Ions ist in Schema 3.4 dargestellt. Im Rahmen der



Schema 3.4: Postulierte Struktur des  $[\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{S}_4\text{Sn}_3]^+$ -Fragments.

vorliegenden Arbeit wurden weitere Versuche zur Darstellung von Organozinnchalkogenid-Verbindungen, ausgehend von den erwähnten Organozintrichloriden, durchgeführt, welche unter anderem in der Darstellung von  $[(\text{R}^2\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**6**) mündeten (siehe unten).

## 3.4 Darstellung funktionalisierter Organozinn-sulfid-Cluster

### 3.4.1 Darstellung von Organozintrichlorid-Verbindungen

Um das oben genannte Ziel der Einführung verschiedenartig funktionalisierter organischer Liganden in die Chemie der Organozinnchalkogenid-Cluster zu erreichen (siehe Schema 3.1), wurde eine kleine Bibliothek von Organozintrichloride  $\text{RSnCl}_3$  erstellt. Über die Auswahl der organischen Substituenten und die Darstellung der Verbindungen wird im Folgenden berichtet.

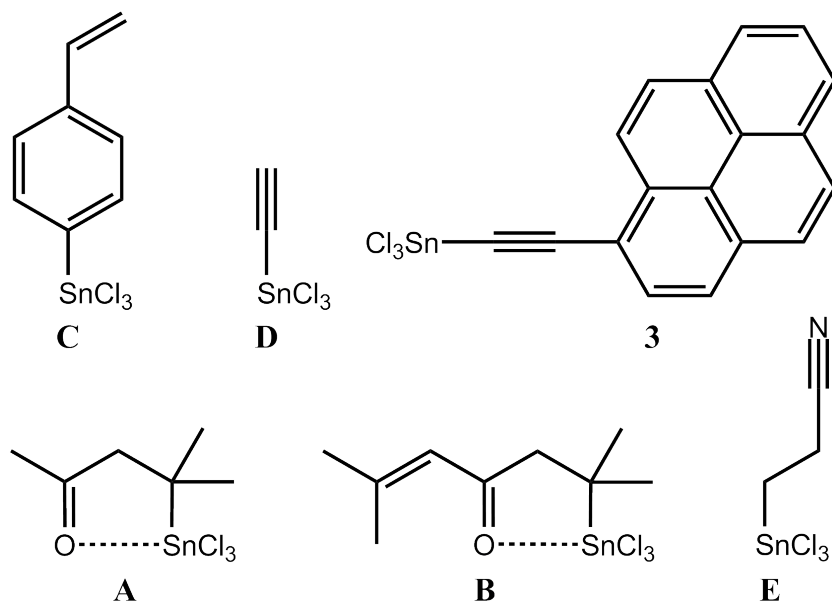
Zum einen sollen die Substituenten funktionelle Gruppen besitzen, die über eine ausreichende chemische Reaktivität verfügen und in anschließenden Reaktionen die Derivatisierung der Cluster erlauben. Zum anderen waren auch solche die Substituenten von Interessen, die physikalische beziehungsweise strukturelle Eigenschaften besitzen, welche spezifische Wechselwirkungen zum anorganischen Kern der Cluster oder mit einem Substrat erlauben. Teils nach literaturbekannten Beispielen wurde die in der Masterarbeit

begonnene Bibliothek verschiedener in dieser Hinsicht funktionalisierter Organozinntrichloride durch weitere Beispiele erweitert. Die in dieser Arbeit eingehend untersuchten Verbindungen sind in Schema 3.5 aufgeführt.

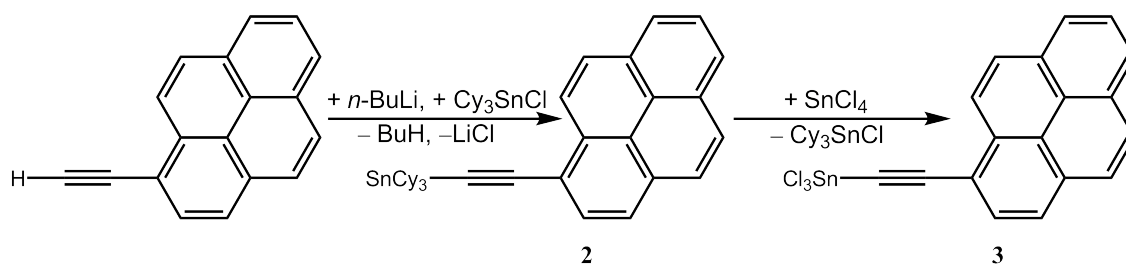
Die Verbindungen  $R^3SnCl_3$  (**C**,  $R^3 = 4\text{-Vinylphenyl}$ ,  $4\text{-(CH}_2\text{CH)C}_6\text{H}_4$ )<sup>[105]</sup> und  $HCC-SnCl_3$  (**D**)<sup>[149]</sup> wurden nach literaturbekannter Vorschrift in Redistributionsreaktionen dargestellt. Beide besitzen einen ungesättigten organischen Substituenten, der weitere Derivatisierungen ermöglichen soll. In der organischen Chemie sind vielfältige Reaktionen ausgehend von ungesättigten Verbindungen mit sehr guten Ausbeuten und hohen Regiobeziehungsweise Stereoselektivitäten bekannt. Insbesondere die Reaktivität gegenüber LEWIS-Basen, die Hydrierung sowie die Epoxidierung von Doppelbindungen sind hier zu nennen.

Verbindung **3** wurde ebenfalls durch eine Redistributionsreaktion der gemischt substituierten Verbindung  $(C_{16}H_9CC)Cy_3Sn$  (**2**) nach der Methode von G. VILAÇA *et al.* erhalten.<sup>[111]</sup> Verbindung **2** wurde wiederum durch Lithiierung von Ethinylpyren an der Alkynyl-Funktion in einer Transmetallierungsreaktion mit Tricyclohexylzinnchlorid dargestellt (siehe Schema 3.6). Die Pyren-Einheit des organischen Liganden sollte komplementäre Wechselwirkungen mit anderen aromatischen Systemen oder Halbleiteroberflächen zeigen. Die verbrückende Alkynyl-Einheit stellt dabei die elektronische Kommunikation zwischen Aromaten und Zinnatom sicher und dient nicht in erster Linie der chemischen Modifikation des Substituenten.

Um die strukturellen Eigenschaften — insbesondere des organischen  $(C_{16}H_9CC)$ -Substituenten — zu untersuchen, wurde die Molekülstruktur von Verbindung **2** mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie bestimmt (siehe Abbildung 3.2, oben). Kristalle der Verbindung wurden nach Umkristallisation aus Chloroform in Form gelber Blöcke erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 17.4033(9)$  Å,  $b = 11.2173(5)$  Å,  $c = 15.8448(9)$  Å,  $\beta = 111.836(4)^\circ$  und  $V = 2871.3(3)$  Å<sup>3</sup>. Erwartungsgemäß besitzt das zentrale Sn-Atom eine annähernd tetraedrische Koordinationsumgebung. Die C–Sn–C-Winkel der sterisch anspruchsvollen Cyclohexyl-Substituenten sind untereinander stumpfer (C–Sn–C:  $111.35(9)$ – $115.77(9)^\circ$ ) als zu dem Alkin-Substituenten (C–Sn–C:  $103.40(9)$ – $106.29(10)^\circ$ ). Zudem besitzt der Alkin-Substituent mit  $2.110(3)$  Å erwartungsgemäß eine kürzere Sn–C-Bindungslänge als die Cyclohexyl-Substituenten mit  $2.159(2)$ – $2.169(2)$  Å. Die Distanz zwischen den Atomen C1 und C2 entspricht mit  $1.199(4)$  Å der typischen Distanz einer C–C-Dreifachbindung. Zum Pyren-Substituenten beträgt der C–C-Abstand  $1.441(3)$  Å. Die Alkin-Einheit ist nahezu linear (Sn1–C1–C2:



Schema 3.5: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte funktionalisierte Organozinntrichlorid-Verbindungen **A**–**E** sowie **3**.



Schema 3.6: Darstellung von Verbindungen **2** und **3**.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

174.4(2)°, C1–C2–C3: 178.8(3)°) und ragt einer Antenne gleich vom zentralen Sn-Atom weg. Die Pyren-Einheit ist nahezu planar, die C–C-Bindungslängen innerhalb der Einheit liegen im aromatischen Bereich (1.344(3)–1.434(3) Å). Die Cyclohexyl-Substituenten besitzen jeweils Wannen-Konformation.

Zwei Pyren-Einheiten bilden im Kristall selbstkomplementäre  $\pi$ – $\pi$ -Wechselwirkungen (siehe Abbildung 3.2, unten). Die Ebenen der Pyren-Einheiten, welche jeweils durch die sechzehn C-Atome definiert werden, besitzen einen Abstand von 3.40 Å. Die sich gegenüber stehenden Pyren-Einheiten können als Ausschnitt der Kristallstruktur von Graphit aufgefasst werden. Die hexagonalen Schichten sind gegeneinander verschoben, sodass nur die Hälfte der Atome sich senkrecht zur Ebene des aromatischen Systems direkt gegenüberliegen. In diesem Fall liegen sich die Atompaare C3–C11<sup>a</sup>, C5–C13<sup>a</sup>, C7–C15<sup>a</sup> und C17–C17<sup>a</sup> gegenüber ( $[a] = 1-x, 1-y, 1-z$ ). Der Ebenenabstand in hexagonalem Graphit ist mit 3.35 Å etwas geringer als hier beobachtet.<sup>[150]</sup> Auf der anderen Seite der Pyren-Einheiten befindet sich eine Cyclohexyl-Gruppe, welche über schwache C–H  $\cdots \pi$ -Wechselwirkungen zum aromatischen System verfügt und weitere signifikante selbstkomplementäre Wechselwirkungen der Pyren-Einheiten aufgrund ihres sterischen Anspruchs unterbindet.

Die Reaktionen, welche zu gemischt substituierten Tetraorganozinn-Verbindungen führten, wurden zunächst wie in der Literatur angegeben mit dem kommerziell erhältlichen Tricyclohexylzinnchlorid  $\text{Cy}_3\text{SnCl}$  durchgeführt. Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass die Reaktionen ohne Verlust an Ausbeute mit Tricyclohexylzinnbromid  $\text{Cy}_3\text{SnBr}$  durchgeführt werden können. Von dieser Verbindung können präparativ große Mengen dargestellt werden und so auf das kommerziell teure Tricyclohexylzinnchlorid verzichtet werden. Eine leicht abgewandelte Vorschrift für die Darstellung von Tricyclohexylzinnbromid findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Tricyclohexylzinnchlorid kann allerdings auch aus den Redistributionsreaktionen mit Zinntetrachlorid zurückgewonnen werden, sodass das Arbeiten mit beiden Verbindungen zweckmäßig ist.

Weitere Organozinntrihalogenide wurden mittels Hydrostannylierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen mit  $\text{HSnCl}_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$  erhalten.  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**)<sup>[115]</sup> und das Nitril-funktionalisierte  $\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3$  (**E**)<sup>[151]</sup> wurden nach literaturbekannten Vorschriften aus Mesityloxid beziehungsweise Acrylnitril dargestellt. Das Organozinntrichlorid  $\text{R}^2\text{SnCl}_3$  (**B**) wurde ebenfalls, wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, nach literaturbekannter Vorschrift durch Hydrostannylierung von Phoron dargestellt.<sup>[115]</sup> Sämtliche Versuche, Einkristalle von Verbindung **B** zu erhalten, um die Molekülstruktur der Verbindung im Kristall zu untersuchen, blieben erfolglos. Stattdessen kristallisierten



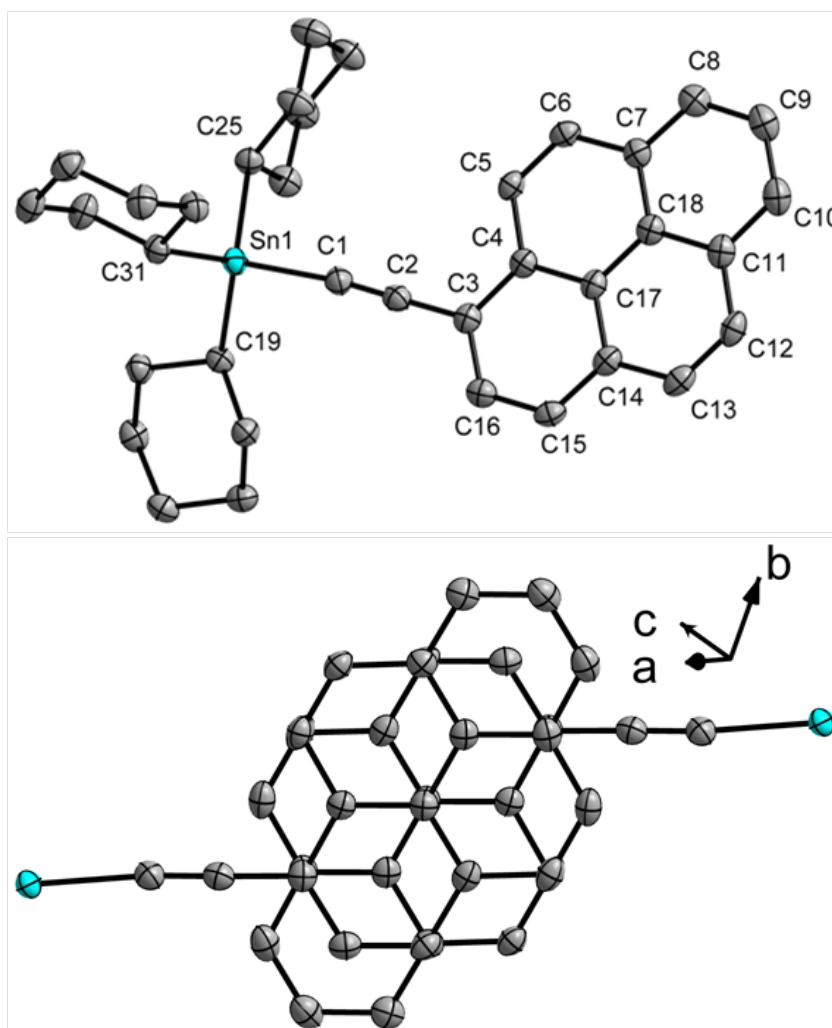


Abbildung 3.2: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **2** im Kristall.

Unten: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **2** zur Verdeutlichung der selbstkomplementären Wechselwirkungen. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.110(3), C1–C2: 1.199(4), C2–C3: 1.441(3), C19–Sn1: 2.159(2), C25–Sn1: 2.168(2), C31–Sn1: 2.169(2); Sn1–C1–C2: 174.4(2), C1–C2–C3: 178.8(3); C3–C11<sup>a</sup>: 3.440(4), C5–C13<sup>a</sup>: 3.459(4), C7–C15<sup>a</sup>: 3.491(4), C17–C17<sup>a</sup>: 3.471(4); [a] = 1–x, 1–y, 1–z.

farblose Blöcke der Verbindung (CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Cl)SnCl<sub>3</sub> (**4**). Die Verbindung stellt das MARKOWNIKOW-Additionsprodukt von Verbindung **B** und Chlorwasserstoff dar, welches durch partielle Hydrolyse von Verbindung **B** an feuchter Luft in geringen Ausbeuten von wenigen Einkristallen gebildet wurde. Die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **4** wird im Folgenden diskutiert.

Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 6.8419(4)$  Å,  $b = 11.0148(6)$  Å,  $c = 20.1180(10)$  Å,  $\beta = 99.7790(10)^\circ$  und  $V = 1494.11(14)$  Å<sup>3</sup>. Das Zinnatom besitzt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Das Sauerstoffatom des C,O-bidentaten organischen Liganden und ein Chlorid-Substituent besetzen die axialen Positionen (Cl1–Sn1–O1:  $178.08(7)^\circ$ ). Das Kohlenstoffatom und die beiden weiteren Chlorid-Substituenten besetzen die äquatorialen Positionen. Ein intramolekulares LEWIS-Säure-Base-Addukt wird über O→Sn-Koordination gebildet. Hierdurch bildet sich ein nahezu planarer Sn–C–C–O-Fünfring, der C–Sn–O-Winkel beträgt  $79.01(12)^\circ$ . Klar erkennbar ist der Einfachbindungscharakter der Bindung C6–C7 mit einer Länge von  $1.522(6)$  Å. Das quartäre Atom C7 besitzt tetraedrische Koordinationsumgebung. Die Strukturparameter von Verbindung **4** sind ähnlich zu Verbindung **A**,<sup>[152]</sup> welche bis auf den 2-Chlorisopropan-2-yl-Substituenten an C6 als Ausschnitt der hier diskutierten Struktur aufgefasst werden kann. Intermolekulare C–H⋯ $\pi$ -Wechselwirkungen verknüpfen die Verbindung in der (110)-Ebene.

#### 3.4.2 Darstellung von Organozinn-sulfid-Clustern über Salzeliminierung

Die Darstellung von Organozinn-sulfid-Clustern erfolgte ausgehend von Organozinntrichloriden. Diese Versuche waren bei den Alkynyl-substituierten Verbindungen **D** und **3** nicht erfolgreich. Durch Reaktion mit Na<sub>2</sub>S oder (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S zeigte sich in jedem Fall die Bildung eines dunklen Niederschlags. Mittels EDX wurde das Sn/S-Verhältnis zu 1:2 bestimmt. Bei dem Niederschlag handelt es sich folglich um SnS<sub>2</sub>. Auch die Reaktionen ausgehend von der Acetonitril-substituierten Verbindung **E** waren nicht erfolgreich und lieferten das gleiche Ergebnis. Die Organogermaniumchalkogenid-Komplexe [(NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>E<sub>6</sub>] (E = S, Se) und [(NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ge)<sub>4</sub>Te<sub>5</sub>] sind hingegen bekannt.<sup>[83]</sup> Dies macht den deutlichen Unterschied zwischen den homologen Elementen Germanium und Zinn deutlich. Während Germaniumatome eine Koordinationszahl von vier bevorzugen, ist für Zinnatome auch eine Koordinationszahl von fünf oder sechs gut realisierbar

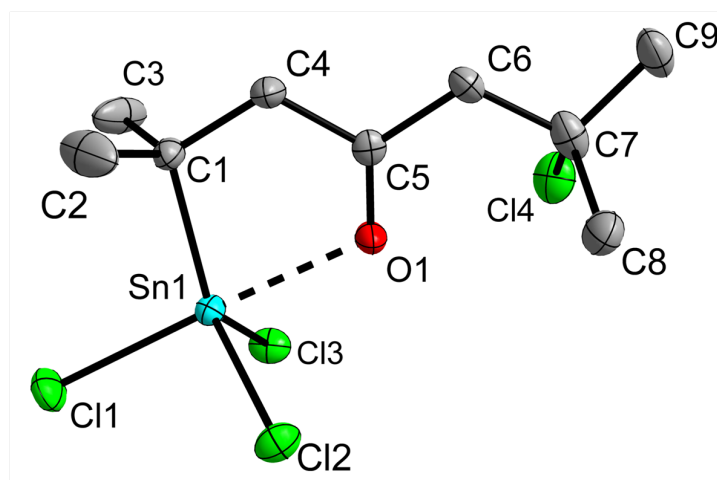
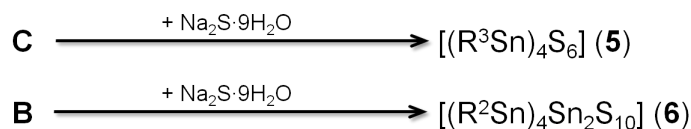


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von Verbindung **4** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.166(4), Cl1–Sn1: 2.3798(10), Cl2–Sn1: 2.3338(9), Cl3–Sn1: 2.3323(10), O1–Sn1: 2.319(3), C5–O1: 1.222(4), C6–C7: 1.522(6), Cl4–C7: 1.857(5); C1–Sn1–O1: 79.01(12), Cl1–Sn1–O1: 178.08(7), C1–Sn1–Cl2: 123.57(10), C1–Sn1–Cl3: 123.41(10), Cl2–Sn1–Cl3: 106.51(4).

und wird häufig gefunden. In diesem Fall scheint der organische Ligand die Bildung polymerer Spezies im Fall von Germaniumatomen noch zu unterdrücken, der relativ geringe sterische Anspruch des monodentaten Liganden reicht im Fall der Zinnverbindung jedoch nicht dazu aus, die Zersetzung zu verhindern. Der Carbonsäure-funktionalisierte Organozinn-sulfid-Cluster  $[(\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Sn})_3\text{S}_4]^{2-}$  besitzt ebenfalls einen Liganden mit geringem sterischem Anspruch.<sup>[84]</sup> Die Carbonsäurefunktion erlaubt allerdings im Gegensatz zu dem Nitril-funktionalisierten Substituenten die Bildung eines intramolekularen LEWIS-Säure-Base-Adduktes, welches zu einer Koordinationszahl von fünf an den Zinnatomen führt und den Cluster kinetisch stabilisiert.

Die erfolgreichen Versuche zur Darstellung der funktionalisierten Organozinn-sulfid-Cluster werden in Schema 3.7 zusammengefasst. Durch Reaktion von Verbindungen **B** und **C** mit  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  wurden die Verbindungen  $[(\text{R}^3\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**5**) und  $[(\text{R}^2\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  (**6**) erhalten. Darüber hinaus diente Verbindung **A** als Grundlage zahlreicher weiterer Untersuchungen der Kondensationsreaktion mit den Bis(trimethylsilyl)chalkogeniden, die zur Bildung von Organozinnschalkogenid-Clustern führten. Diese sind ab Kapitel 3.5 Gegenstand der Diskussion.

Schema 3.7: Darstellung von Verbindungen **5** und **6**.

Die Reaktion von vier Moläquivalenten von Verbindung **C** mit sechs Moläquivalenten  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  führte in einem Aceton/Wasser-Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur von  $-5^\circ\text{C}$  zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Dieser wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Verbindung konnte trotz mehrfacher Versuche der Rekristallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln, Lösungsmittelgemischen und Überschiebungsexperimenten mit unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht in kristalliner Form erhalten werden. Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte, dass das Pulver röntgenamorph ist. Die Schwierigkeit der Kristallisation von Phenyl-substituierten Organozinn-sesquisulfid-Verbindungen ist literaturbekannt.<sup>[45]</sup> Der Niederschlag konnte mittels  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie, ESI(+)-Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie, EDX und Elementaranalyse als  $[(\text{R}^3\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**5**) identifiziert werden. Abbildung 3.4, oben, zeigt den hochaufgelösten  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Peak der Verbindung im ESI(+)-Massenspektrum. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung sind die Protonen der organischen Substituenten klar zu erkennen und lassen sich eindeutig zuordnen (siehe Abbildung 3.4, unten).

DFT-Berechnungen ergaben, dass in Verbindung **5** ein Heteroadamantan-artiges anorganisches Grundgerüst vorliegt. Die isomere Verbindung mit Doppeldecker-artigem Grundgerüst besitzt eine um  $28.5\text{ kJ/mol}$  höhere Energie.<sup>4</sup> Dies steht in Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen der Phenyl-substituierten Organozinn-sulfid-Cluster  $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{S}_6]$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $4\text{-(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4$ ), welche ebenfalls ein Heteroadamantan-artiges anorganisches Grundgerüst besitzen.<sup>[52]</sup> Die beiden möglichen Isomere des  $[\text{Sn}_4\text{S}_6]$ -Grundgerüsts werden in Abbildung 3.5 gegenübergestellt. Die Drehung eines organischen Liganden um  $180^\circ$  in der Achse der entsprechenden C–Sn-Bindung in **5** besitzt einen untergeordneten Einfluss auf die Gesamtenergie der Cluster von weniger als  $0.1\text{ kJ/mol}$ . Nach den DFT-Rechnungen liegen die Sn–S-Bindungslängen in einem Bereich von  $2.4317\text{--}2.4452\text{ \AA}$ , die Sn–C-Bindungslängen in einem Bereich von  $2.1479\text{--}2.1484\text{ \AA}$  bei Sn–S–Sn-Winkeln von  $103.61\text{--}104.62^\circ$  und S–Sn–S-Winkeln von  $110.58\text{--}112.52^\circ$ .

<sup>4</sup>Die DFT-Berechnungen in diesem Kapitel wurden mit dem BP86-Funktional durchgeführt. Details zu den Berechnungen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

### 3.4 Darstellung funktionalisierter Organozinn-sulfid-Cluster

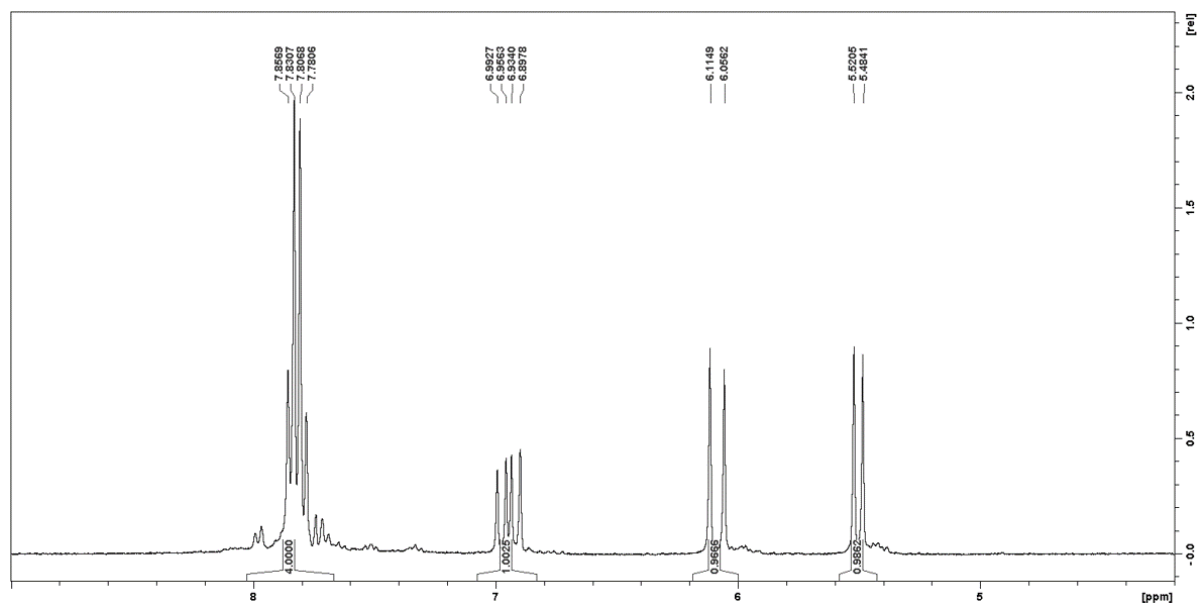
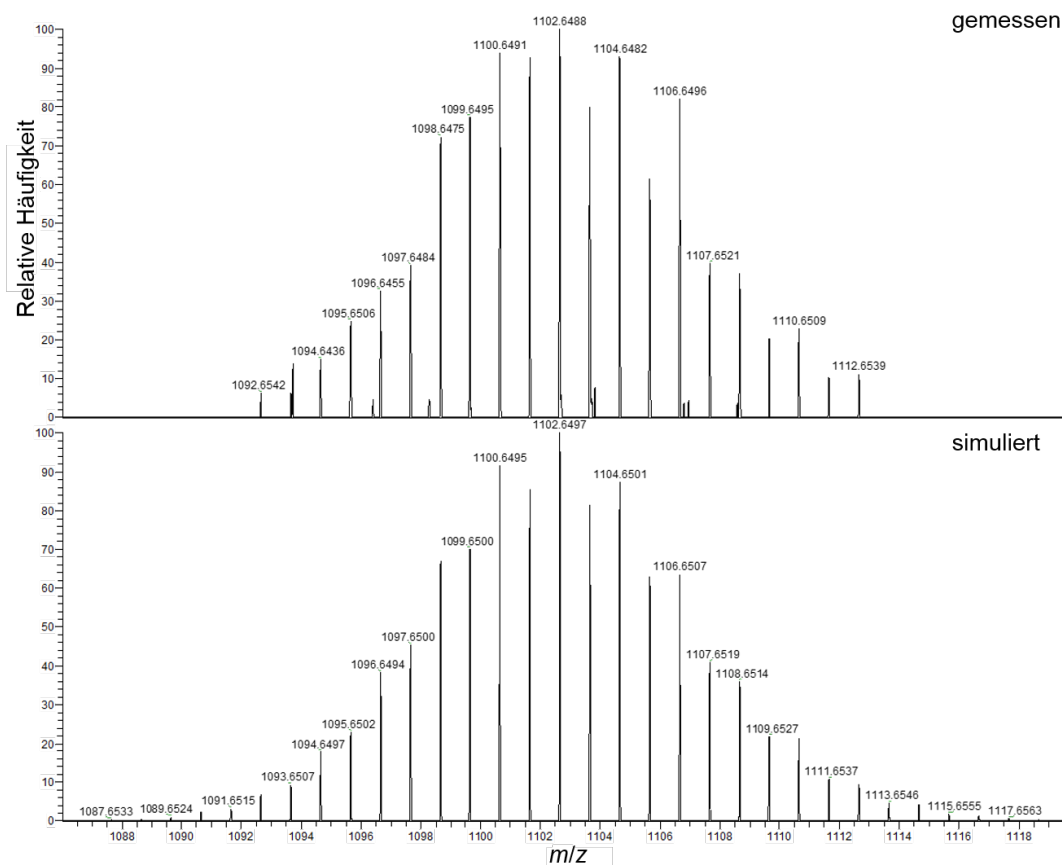


Abbildung 3.4: Oben: Hochauflösung des  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Peaks von Verbindung **5** im ESI(+)-Massenspektrum.  
 Unten:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 25 °C) von Verbindung **5**.

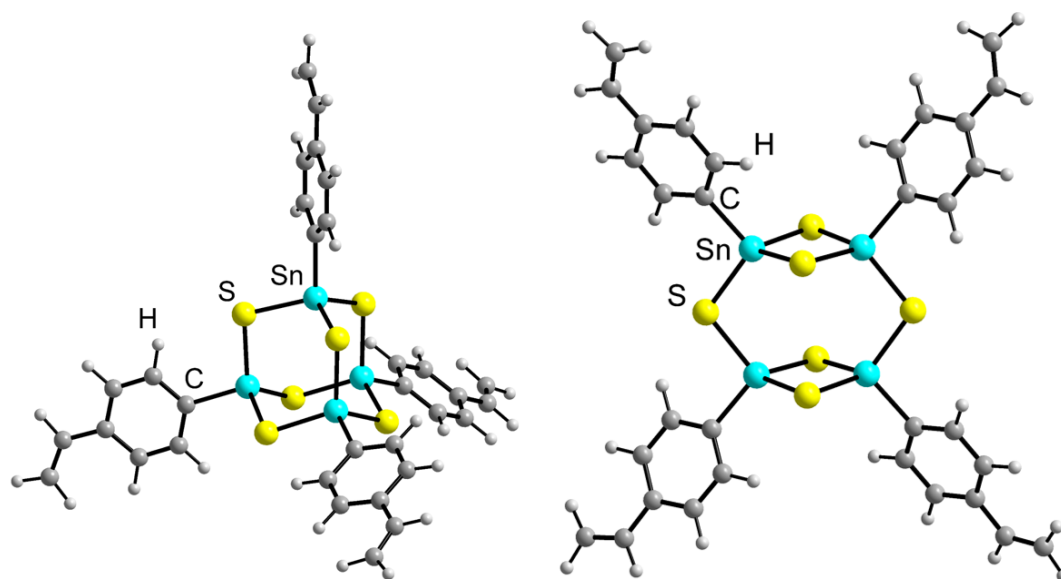


Abbildung 3.5: Minimumstrukturen möglicher Isomere von  $[(R^3Sn)_4S_6]$ , ermittelt durch DFT-Rechnungen. Die Energie des Isomers mit Heteroadamantan-artigem Grundgerüst (links) ist um 28.5 kJ/mol geringer als das Isomer mit Doppeldecker-artigem Grundgerüst (rechts).

Das Heteroadamantan-artige Grundgerüst von Verbindung **5** besitzt in erster Näherung  $T_d$ -Symmetrie. Die organischen Substituenten bewirken jedoch, dass der Cluster lediglich  $C_1$ -Symmetrie besitzt. Zu den photophysikalischen Eigenschaften von Verbindung **5** sowie zur Immobilisierung der Verbindung auf Halbleiteroberflächen wurden weitere Untersuchungen angestellt. Die Präsentation der Ergebnisse und deren Diskussion erfolgt in anschließenden Kapiteln 3.4.3 und 3.4.4. Über Versuche der chemischen Modifizierung der Vinylgruppen wird kurz in Kapitel 3.7.1 eingegangen.

Die Reaktion von Verbindung **B** mit 1.5 Moläquivalenten  $Na_2S \cdot 9H_2O$  in einem Aceton/Wasser-Lösungsmittelgemisch bei einer Temperatur von  $-5^\circ C$  führte zur Bildung eines farblosen Feststoffes. Dieser wurde in Dichlormethan gelöst und die resultierende Lösung mit Diethylether überschichtet, was zur Bildung von Einkristallen in Form farbloser Blöcke von  $[(R^2Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2Et_2O$  (**6**·2Et<sub>2</sub>O) führte. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 10.7072(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.4866(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.4405(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99.024(2)^\circ$  und  $V = 3284.49(16) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **6** wird in Abbildung 3.6 dargestellt. Das anorganische  $[Sn_6S_{10}]$ -Grundgerüst der Verbindung besteht aus zwei  $[Sn_3S_4]$ -Defekt-Heterocuban-artigen Einheiten, die über zwei  $\mu$ -S-Atome verbunden werden und einen planaren alternierenden Sn/S-Vierring bilden. In

der Mitte des Vierrings befindet sich ein Inversionszentrum, welches die zweite Hälfte des Clusters generiert. Das Atom Sn1 ist vollständig von Schwefelatomen in trigonal-bipyramidaler Koordinationsumgebung umgeben. Die axialen Positionen werden durch Sn1 und S5<sup>i</sup> besetzt (S1–Sn1–S5<sup>i</sup>: 176.53(4)°, [*i*] = –x, –y, 1–z), während die äquatorialen Positionen durch S2, S3 und S5 besetzt werden. Die Atome Sn2 und Sn3 tragen jeweils einen organischen Substituenten und besitzen ebenfalls eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Das Atom S1 besetzt jeweils eine axiale Position dieser Koordinationspolyeder, die anderen Positionen werden durch die O-Atome der organischen Substituenten besetzt (O1–Sn2–S1: 174.29(9)°, O2–Sn3–S1: 175.74(9)°). Die äquatorialen Positionen werden durch jeweils ein Kohlenstoffatom und zwei Schwefelatome besetzt. Innerhalb der Defekt-Heterocuban-artigen Einheiten besitzt das  $\mu_3$ -Schwefelatom S1 signifikant längere Sn–S-Bindungen 2.4955(13)–2.8795(12) Å als die Sn–S-Bindungen zu anderen Schwefelatomen (2.3844(11)–2.4823(12) Å). Insbesondere die S1...Sn1-Distanz ist mit 2.8795(12) Å deutlich größer als andere Sn–S-Bindungslängen.

Der Existenz der C–C-Doppelbindung in den organischen Substituenten geht eindeutig aus dem Röntgenbeugungsexperiment hervor. Die Bindungslängen liegen mit 1.323(8) Å (C6–C7) sowie 1.346(7) Å (C15–C16) im typischen Bereich von C–C-Doppelbindungen. Die Bindungswinkel und planare Anordnung der Substituenten an den Atomen C6 und C7 respektive C15 und C16 lassen ebenfalls auf das Bestehen der C–C-Doppelbindungen schließen. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung ist bei einer chemischen Verschiebung von 6.01 ppm das Signal der olefinischen Protonen zu sehen. Im IR-Spektrum kann die Absorption der C=C-Streckschwingung bei Wellenzahlen von 1674 cm<sup>–1</sup> und 1664 cm<sup>–1</sup> identifiziert werden.

Die intermolekulare Verknüpfung geschieht über C–H...S-Wechselwirkungen in allen Raumdimensionen. Auf die kristallographische Beschreibung des kokristallisierenden Lösungsmittels Diethylether wurde aufgrund starker Fehlordnung verzichtet. Der nicht explizit zugeordneten Elektronendichte wurde mittels des Programms SQUEEZE Rechnung getragen. (Details zur Verfeinerung der Kristallstruktur sind im kristallographischen Anhang dieser Arbeit enthalten).<sup>[153]</sup>

Die Bildung größerer Aggregate von Organozinnsulfid-Verbindungen bei der Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten ist mehrfach in der Literatur beschrieben worden, zum Beispiel für die Kondensationsreaktion von Phenylhydrazin mit [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**F**). Die Reaktion führte zur Abstraktion von organischen Liganden unter Bildung zweier vollständig von Schwefelatomen umgebenen Zinnatome in [(R<sup>3</sup>Sn)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>10</sub>].<sup>[81]</sup> BEATRIX E. K. BARTH *et al.* untersuchten detailliert die Kondensationsreaktion von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>]

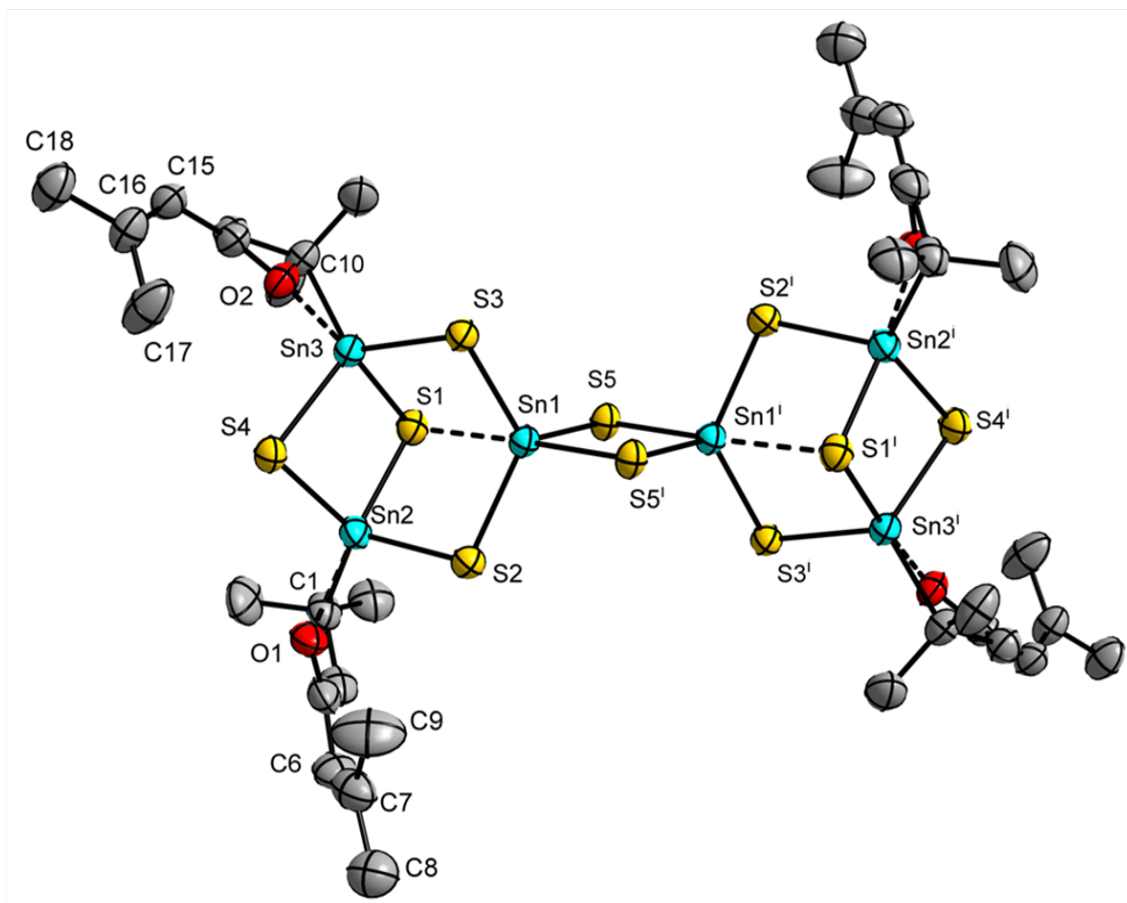


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von Verbindung **6** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: S1–Sn1: 2.8795(12), S2–Sn1: 2.4163(12), S3–Sn1: 2.4194(12), S5–Sn1: 2.3844(11), S5<sup>i</sup>–Sn1: 2.4823(12), C1–Sn2: 2.175(5), O1–Sn2: 2.423(3), S1–Sn2: 2.4955(13), S2–Sn2: 2.4114(12), S4–Sn2: 2.4080(12), C10–Sn3: 2.176(5), O2–Sn3: 2.400(3), S1–Sn3: 2.5025(13), S3–Sn3: 2.4156(11), S4–Sn3: 2.4306(12), C6–C7: 1.323(8), C15–C16: 1.346(7); S1–Sn1–S5: 92.06(4), S1–Sn1–S5<sup>i</sup>: 176.53(4), S2–Sn1–S3: 115.10(4), S2–Sn1–S5: 122.09(4), S3–Sn1–S5: 120.48(4), C1–Sn2–O1: 75.29(17), O1–Sn2–S1: 174.29(9), S2–Sn2–S4: 112.60(5), C10–Sn3–O2: 76.02(15), O2–Sn3–S1: 175.74(9), S3–Sn3–S4: 112.93(4), Sn2–S1–Sn3: 83.66(4), Sn2–S1–Sn1: 82.54(4), Sn3–S1–Sn1: 82.16(4), Sn2–S2–Sn1: 94.93(4), Sn3–S3–Sn1: 94.41(4), Sn2–S4–Sn3: 87.08(4), Sn1–S5–Sn1<sup>i</sup>: 87.94(4), C5–C6–C7: 126.4(5), C6–C7–C8: 119.8(6), C6–C7–C9: 125.5(6), C8–C7–C9: 114.3(6), C14–C15–C16: 125.6(5), C15–C16–C17: 124.6(5), C15–C16–C18: 119.9(5), C17–C16–C18: 115.3(4); C5–C6–C7–C8: –172.6(5), C5–C6–C7–C9: –0.4(10), C14–C15–C16–C17: 1.9(9), C14–C15–C16–C18: –173.1(5); [*i*] = –*x*, –*y*, 1–*z*.



(**F**) mit Bispyridylhydrazon, welche ebenfalls zur Bildung des entsprechenden Organozinnsulfid-Cluster mit  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$ -Grundgerüst führte.<sup>[91]</sup> Die Autoren stellten fest, dass im ESI(+)Massenspektrum von  $[(\text{R}\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$  ( $\text{R} = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNHC}(2\text{-py})_2$ ) der als  $[(\text{R}\text{Sn})_3\text{S}_4]^+$ -Spezies interpretierte Peak die dominante Spezies darstellt, während der  $[\text{M}-\text{H}]^+$ -Peak nur eine geringe relative Intensität besitzt. Diese Beobachtungen lassen auf ein dynamisches Verhalten der Organozinnsulfid-Verbindungen in Lösung schließen und stehen in Übereinstimmung mit dem hier beobachteten Verhalten. Im ESI(+)-Massenspektrum von Verbindung **6** wird der  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Peak mit geringer relativer Intensität von 10% beobachtet, während der  $[\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{S}_4\text{Sn}_3]^+$ -Peak, welcher bereits in der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit als  $[(\text{R}^2\text{Sn})_3\text{S}_4]^+$ -Fragment interpretiert wurde (siehe Schema 3.4),<sup>[101]</sup> die höchste relative Intensität von 100% besitzt. Die weitere Charakterisierung der Verbindung in Lösung und die Untersuchung des dynamischen Verhaltens in Lösung, insbesondere durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie, waren aufgrund der limitierten Löslichkeit in diesem Fall nicht möglich.

Zusammenfassend konnten ausgehend von den Organozinntrichlorid-Verbindungen **B** und **C** durch Reaktion mit  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in einem Aceton/Wasser-Lösungsmittelgemisch die entsprechenden funktionalisierten Organozinnsulfid-Cluster **5** und **6** dargestellt werden. Die organischen Liganden müssen verschiedene Eigenschaften besitzen, um Organozinnsulfid-Cluster stabilisieren zu können. Zum einen kann dies durch Bildung eines intramolekularen LEWIS-Säure-Base-Adduktes mittels eines Donor-Heteroatoms geschehen oder zum anderen — wie die Negativbeispiele mit Alkynyl- und Acetonitril-Substituenten zeigen — einen ausreichenden sterischen Anspruch des Substituenten. Insbesondere mit funktionellen Gruppen substituierte Phenyl-Derivate könnten dabei in Zukunft berücksichtigt werden. Hier gibt es vielfältige Optionen, den organischen Substituenten in sowohl struktureller als auch funktionaler Hinsicht zu variieren. Dies scheint insbesondere im Hinblick auf die photophysikalischen Eigenschaften von Verbindung **5** von Interesse zu sein. Die systematische Variation der organischen Substituenten könnte auch die systematische Änderung der photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung bewirken (siehe unten).

### 3.4.3 Photophysikalische Untersuchungen an Verbindung 5

NILS W. ROSEMAN und Priv.-Doz. Dr. SANGAM CHATTERJEE vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg führten photophysikalische Untersuchungen an Verbindung **5** im Rahmen eines Kooperationsprojektes durch. Diese zeigten, dass die Verbindung extreme nichtlineare optische Eigenschaften besitzt. Die Anregung mittels einer

kommerziell erhältlichen kontinuierlich emittierenden Infrarotlaserdiode führte zur gerichteten Weißlichtemission im gesamten sichtbaren Spektrum.

Die Erzeugung des breitbandigen Emissionsspektrums folgt einem anderen Mechanismus, als dies beispielsweise bei Glühlampen oder weißen LEDs (engl.: *light emitting diode*) geschieht. Glühlampen geben aufgrund ihrer charakteristischen Emission als schwarze Körper einen großen Teil ihrer Strahlungsleistung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ab. Vor allem organische LEDs (OLEDs) erzeugen weißes Licht durch die Kombination von Emitttermaterialien, welche die einzelnen spektralen Bestandteile abdecken.<sup>[154]</sup> Weißlichtemitter auf GaN-Basis konvertieren UV-Licht mittels Phosphoren ins sichtbare Spektrum.<sup>[155]</sup>

Frequenzkonversion kann neben der Verwendung von Phosphoren mittels nichtlinearer optischer Effekte erfolgen. Ein Beispiel für die Erzeugung breitbandiger Spektren mittels nichtlinearer optischer Effekte stellen Superkontinuumgeneratoren dar.<sup>[156]</sup> Allerdings benötigen diese Generatoren extreme elektrische Feldstärken, die üblicherweise nur in gepulsten Hochleistungs-Lasersystemen zur Verfügung stehen.<sup>[157]</sup> Die Anwendung bleibt damit vielfach auf den wissenschaftlichen Bereich begrenzt.

Verbindung **5** bildet als optisch aktives Medium die Grundlage eines Emitters, der ein Superkontinuum durch Anregung eines CW-Infrarotlasers (engl.: *continuous wave*) generiert. Der Farbeindruck des Spektrums in Abhängigkeit der Anregungsleistung wird in Abbildung 3.7 wiedergegeben. Er entspricht in etwa dem Eindruck einer handelsüblichen Wolfram-Halogenglühlampe bei einer Temperatur von 2900 K. Dementsprechend erstreckt sich das emittierte Spektrum über das gesamte sichtbare Spektrum und vermittelt einen warmweißen Farbeindruck.

Das spektrale Gestalt des emittierten Superkontinuums ist nahezu unabhängig von der Anregungswellenlänge im Bereich von 725–1050 nm (siehe Abbildung 3.8, rechts, bei einer konstanten Anregungsleistung von 30 mW). Die Begrenzung der Emission elektromagnetischer Strahlung hoher Energie wird durch die Absorption von Verbindung **5** selbst limitiert (siehe Abbildung 3.9). Die Variation der Anregungsleistung im Bereich von 6–18 mW ergibt unterschiedliche Farbtemperaturen (siehe Abbildung 3.8, links). Die Veränderung der Anregungsleistung um einen Faktor von drei bewirkt eine Erhöhung der Emission um drei Größenordnungen, welche mit der 8.5-fachen Potenz skaliert (graue Linie in Abbildung 3.8, mitte). Diese hochgradige Nichtlinearität schließt spontane Emissionsmechanismen aus.

Das emittierte Licht behält nach der Superkontinuumbildung die Strahleigenschaften des anregenden Lasers bei. Die winkelabhängige Emission im Vergleich zum Anregungsla-

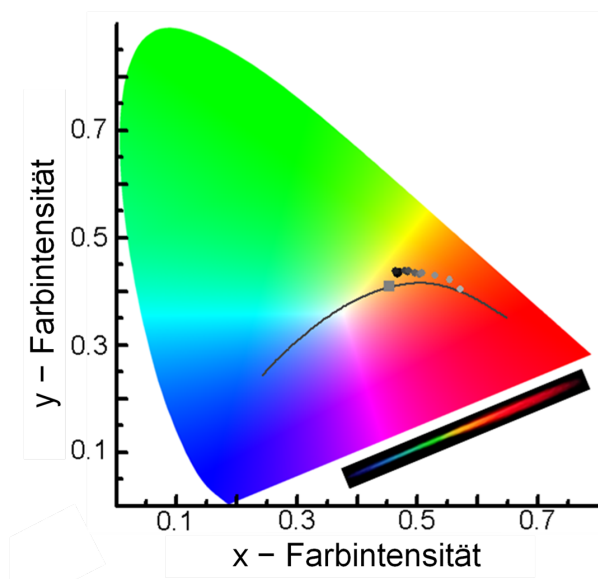


Abbildung 3.7: Farbtemperatur des emittierten Lichts bei variiertter Anregungsleistung in einer CIE-Normfarbtafel dargestellt durch schwarze Punkte. Die charakteristische Emission eines schwarzen Körpers wird durch die graue Linie dargestellt. Das graue Quadrat gibt den Farbeindruck einer typischen warmweißen Lichtquelle dar. Eine Photographie des dispersen Spektrums ist in die Abbildung schwarz umrandet eingebettet.

ser und einer perfekten LAMBERT-Lichtquelle, einer perfekt diffus reflektierenden Oberfläche, ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Im Vergleich zum Profil des anregenden Lasers bewirken die Frequenzanteile kürzerer Wellenlänge durch stärkere Streuung die Verbreiterung des Strahls. LEDs besitzen häufig eine LAMBERT-artige Charakteristik, thermische Emittoren verfügen inhärent über eine isotrope Charakteristik.

Die vorgestellten Eigenschaften der Frequenzkonversion unter Erhalt der hochgerichteten Emission machen Verbindung **5**, welche sich aus günstigen und weit verfügbaren Ressourcen zusammensetzt, zu einem vielversprechenden Material für optische Bauelemente mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Die Cluster können auf Halbleiteroberflächen immobilisiert werden, was weiter unten in Kapitel 3.4.3 vorgestellt wird. Dies ermöglicht die Entwicklung integrierter optischer Bauelemente. Für mögliche Anwendungen ist wichtig, dass die photooptischen Eigenschaften der Verbindung erhalten bleiben, wenn sie in eine Matrix aus einem Acrylamid-Polymer eingebettet wird.

Die Beobachtungen legen nahe, dass ein neuer Mechanismus der Erzeugung eines Superkontinuums vorliegt. Die delokalisierten mobilen  $\pi$ -Elektronen der organischen Substituenten weisen durch den anorganischen Kern in einem *pseudo* tetraedrischen nicht-

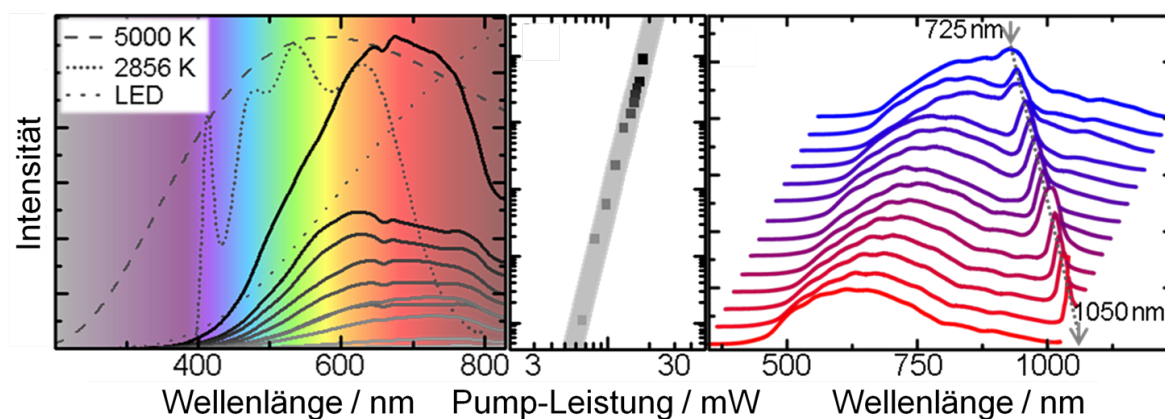


Abbildung 3.8: Links: Emissionsspektrum für eine Anregungswellenlänge von 980 nm. Die Anregungsleistung wurde von 6 mW (graue durchgezogene Linie) bis 18 mW (schwarze durchgezogene Linie) variiert. Die normalisierten Spektren eines schwarzen Körpers ( $T = 5000$  K, gestrichelte Linie, und  $T = 2856$  K, eng gepunktet) und einer Weißlicht-LED (weit gepunktet) sind zum Vergleich abgebildet. Mitte: Doppelt logarithmische Auftragung der Input-Output-Charakteristik. Rechts: Emissionsspektren bei Anregungswellenlängen von 725–1050 nm. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit horizontal und vertikal gegeneinander verschoben.

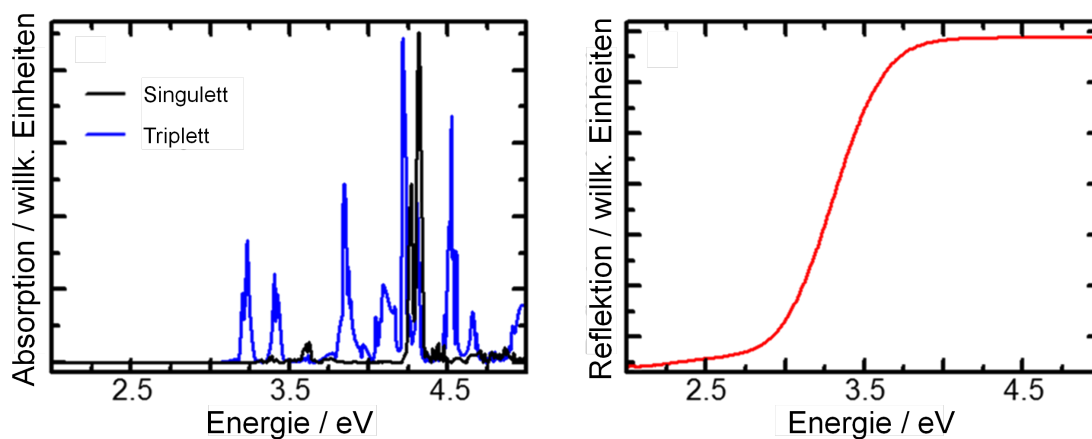


Abbildung 3.9: Links: Berechnetes Absorptionsspektrum von Verbindung **5** durch TD-DFT-Methoden. Rechts: Experimentelles UV/Vis-Spektrum von Verbindung **5** im Festkörper.

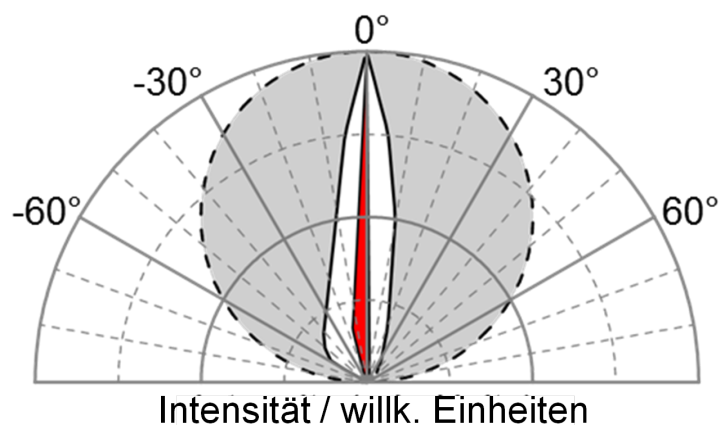


Abbildung 3.10: Winkelabhängigkeit des Emissionsspektrums integriert im Wellenlängenbereich von 350–800 nm (weiß), des Anregungslasers bei 940 nm (rot) und einer perfekten LAMBERT-Lichtquelle (grau).

inversionssymmetrischen Arrangement voneinander weg. Auf diese Weise könnten sie mit dem oszillierenden elektrischen Feld in Wechselwirkungen treten und zu dem beobachteten Phänomen beitragen. Dies könnte ähnlich der Erzeugung hoher Harmonischer in Edelgasen geschehen.<sup>[158]</sup> Die Intensität der nichtlinearen Wechselwirkung könnte mit der Menge an zur Verfügung stehenden  $\pi$ -Elektronen korrelieren. Zusätzliche verfügbare  $\pi$ -Elektronen sollten in diesem Fall die Emissionsintensität steigern. Aufgrund der Korrelation der optischen Absorptionseigenschaften von Verbindung **5** und der hochenergetischen Emission, könnte die Veränderung der optischen Absorptionseigenschaften des organischen Substituenten wie auch des anorganischen Kerns einen Einfluss auf das generierte Spektrum besitzen. Somit wäre die zielgerichtete Entwicklung Cluster-basierter Materialien möglich, welche maßgeschneiderte Emissionsspektren für spezifische Anwendungsbereiche besitzen.

#### 3.4.4 Immobilisierung von Verbindung **5** auf Halbleiteroberflächen

Die ungesättigten organischen Vinylgruppen von Verbindung **5** ermöglichen die Immobilisierung der Cluster auf Halbleiteroberflächen. Zunächst wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) in Kombination mit einer differenzkalorimetrischen Untersuchung (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) vorgenommen (siehe Abbildung 3.11), um die Reaktionsparameter der Funktionalisierung der Halbleiteroberflächen planen zu kön-

### 3 Ergebnisse und Diskussion

nen. Die Verbindung ist bis etwa 250 °C stabil und zersetzt sich anschließend langsam in einem endothermen Prozess.

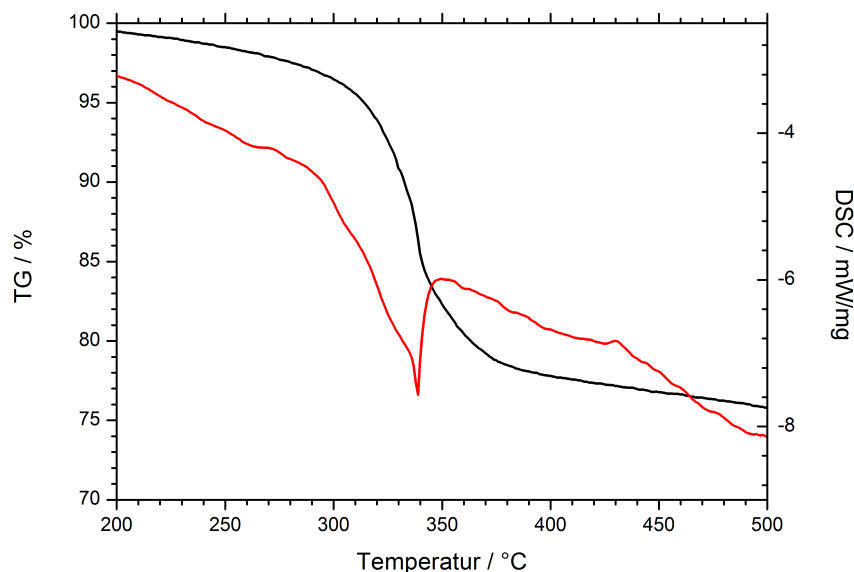


Abbildung 3.11: TGA (schwarz) und DSC (rot) von Verbindung **5**.

Verbindung **5** konnte durch Sublimation bei einer Temperatur von 250 °C in Argon-Atmosphäre sowohl auf einer GaAs(001)- als auch auf einer Si(001)-Oberfläche immobilisiert werden. In Kooperation mit Dr. ANDREAS BEYER und Prof. Dr. KERSTIN VOLZ vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg wurden HAADF-STEM-Aufnahmen der funktionalisierten Halbleiteroberflächen aufgenommen (siehe Abbildungen 3.12 und 3.13). Die Cluster bilden auf den Substraten jeweils Monolagen, welche über einen großen Bereich homogen sind. Der Kern der Cluster innerhalb der amorphen Monolagen ist vom kristallinen Substrat durch einen Bereich geringeren Kontrasts separiert. Ein Modell der Bindung der organischen Substituenten der Cluster zur Oberfläche ist ebenfalls in Abbildungen 3.12 und 3.13) enthalten. Die molekulare Größe der Cluster sowie die das Modell der Bindung von zwei oder drei organischen Substituenten zur Substratoberfläche stimmen mit dem Kontrast der STEM-Aufnahme überein. EDX-Untersuchungen bestätigen die Präsenz von Sn- und S-Atomen innerhalb der Monolagen.

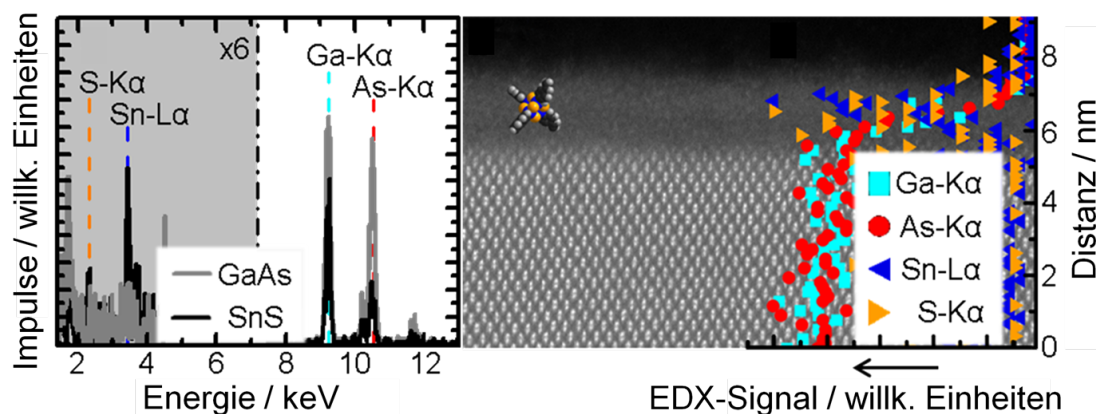


Abbildung 3.12: Immobilisierung von Verbindung **5** auf einer GaAs(001)-Oberfläche.  
 Links: EDX-Spektren mit den Beiträgen von Sn und S des Clusters sowie Ga und As des Substrats.  
 Rechts: HAADF-STEM-Aufnahme der Substratoberfläche mit maßstabsgetreuem Modell eines einzelnen immobilisierten Clustermoleküls.  
 Zusätzlich stellen EDX-Linienscans die orts aufgelöste Elementverteilung dar.

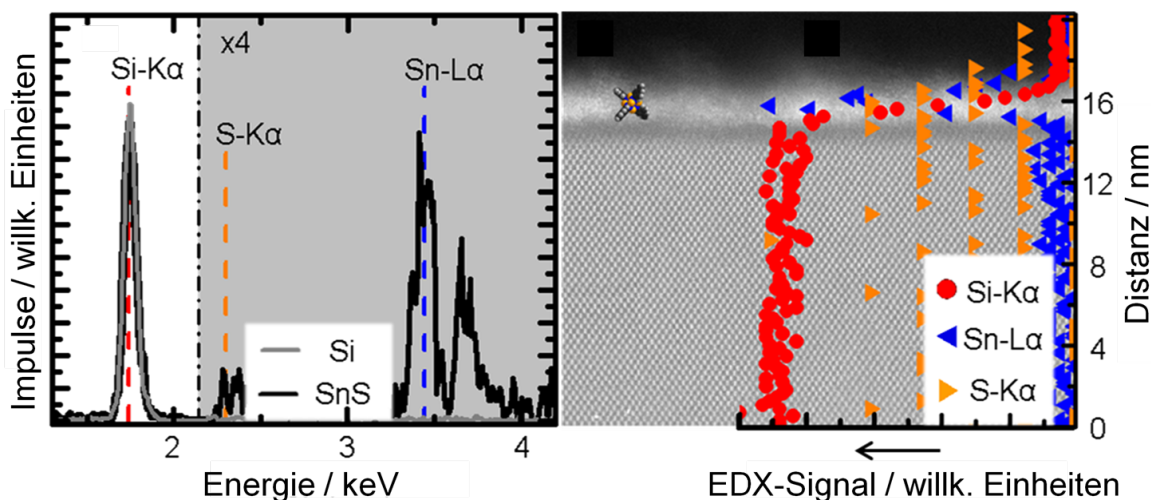


Abbildung 3.13: Immobilisierung von Verbindung **5** auf einer Si(001)-Oberfläche.  
 Links: EDX-Spektren mit den Beiträgen von Sn und S des Clusters sowie des Si-Substrats.  
 Rechts: HAADF-STEM-Aufnahme der Substratoberfläche mit maßstabsgetreuem Modell eines einzelnen immobilisierten Clustermoleküls.  
 Zusätzlich stellen EDX-Linienscans die orts aufgelöste Elementverteilung dar.

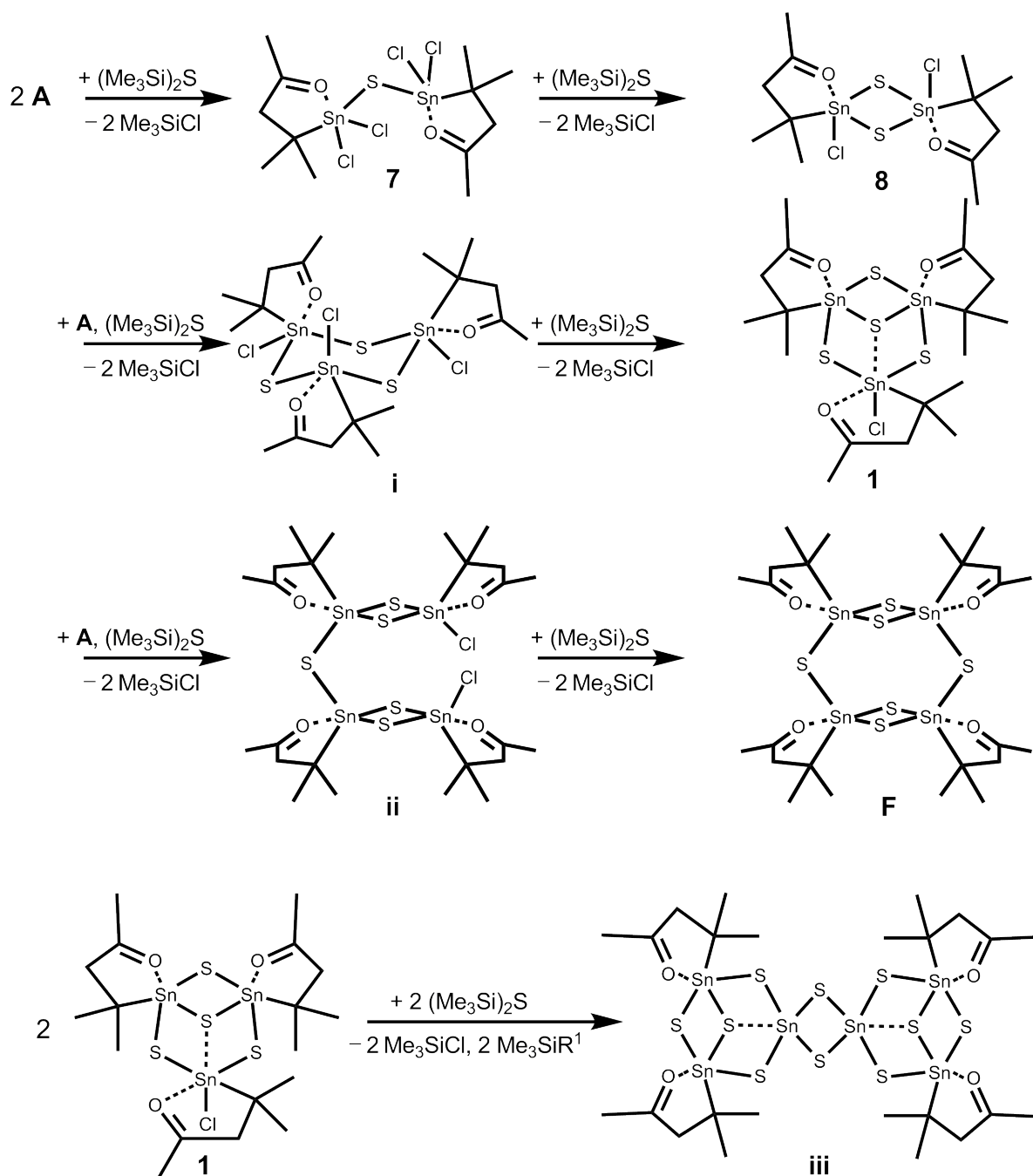
### 3.5 Untersuchungen zur Bildung funktionalisierter Organozinnchalkogenid-Cluster

Die Bildung von Organozinnchalkogenid-Komplexen kann als eine Serie von Kondensationsreaktionen betrachtet werden, bei denen Organozinntrichloride und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  unter sukzessiver Knüpfung von Sn–S-Bindungen sowie Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  reagieren. Diese schrittweise Bildung der Cluster wurde im Rahmen dieser Arbeit für den Rest  $\text{R}^1$  ( $\text{R}^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{O}$ ) mittels DFT-Berechnungen untersucht.<sup>5</sup> In Schema 3.8 wird das den Berechnungen zugrundeliegende Reaktionsschema dargestellt. Die Reaktion von zwei Molekülen des Organozinntrichlorids  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**) und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  führt im ersten Bildungsschritt der Cluster unter Abspaltung von zwei Molekülen  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  zu einem Sulfid-verbrücktem Dimer  $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{S}]$  (**7**). Die weitere Reaktion mit einem Molekül  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  führt zu einem zweifach Sulfid-verbrücktem Dimer  $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{S}_2]$  (**8**). Die Reaktionen zusätzlicher Moleküle von **A** und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  führen zur Bildung von  $[(\text{R}^1\text{SnCl})_3(\mu\text{-S})_3]$  (**i**),  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1**),  $\{[(\text{R}^1\text{Sn})(\text{R}^1\text{SnCl})(\mu\text{-S})_2]_2(\mu\text{-S})\}$  (**ii**) und schließlich zur Bildung des bekannten Sesquichalkogenids  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**F**). Auch höher kondensierte Spezies können durch Bildung von Sn–S-Bindungen auf Kosten von Sn–C-Bindungen erhalten werden. Dies wird ausgehend von Verbindung **1** gezeigt, indem zwei Moleküle von **1** mit zwei Molekülen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  reagieren. Das Produkt ist ein Komplex, welcher über ein anorganisches  $[\text{Sn}_6\text{S}_{10}]$ -Grundgerüst verfügt ( $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ , **iii**). Nur vier der sechs Zinnatome tragen einen organischen Substituenten. Die vormaligen organischen Substituenten der zwei nun vollständig anorganisch umgebenen Zinnatome gehen als  $\text{Me}_3\text{SiR}^1$  in die Energiebilanz ein.

Die Gesamtenergie wurde durch Subtraktion der Summe der Gesamtenergie der Edukte (**A** und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ) von der Summe der Gesamtenergie der Komplexe und Nebenprodukte ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$  respektive  $\text{Me}_3\text{SiR}^1$ ) erhalten. Sie nimmt in jedem Bildungsschritt um etwa 17 kJ/mol pro neu gebildeter Sn–S-Bindung ab. Die Energie zur Bildung der bekannten Verbindungen **1** und **F** beträgt –132 kJ/mol beziehungsweise –202 kJ/mol. Auch die Bildung einer Sn–S-Bindung auf Kosten einer Sn–C-Bindung bewirkt einen Energiegewinn. Die Bildungsenergie von **iii** beträgt –258 kJ/mol. Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen werden in Tabelle 3.1 wiedergegeben und in Abbildung 3.14 graphisch dargestellt. Der kontinuierliche Energiegewinn bei der Bildung der Sn–S-Bin-

<sup>5</sup>Im Rahmen dieses Kapitels wurde, insbesondere im Hinblick auf die Genauigkeit der Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen, das B3LYP-Hybridfunktional verwendet. Details zu den Berechnungen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.





Schema 3.8: Reaktionsschema zur Bildung der funktionalisierten Organozinn-sulfid-Verbindungen **1**, **7**, **8**, **F**, **i**, **ii** und **iii**, welches den DFT-Berechnungen zugrunde liegt.

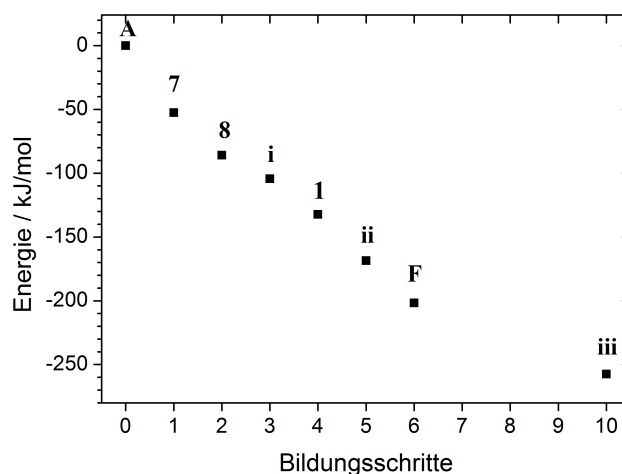


Abbildung 3.14: Graphische Darstellung der relativen Energien in kJ/mol der Bildung von Verbindungen **1**, **7**, **8**, **i**, **F**, **ii** und **iii** nach Schema 3.8, ermittelt durch DFT-Berechnungen.

dungen lässt die Schlussfolgerung zu, dass jede der berechneten Verbindungen an einem bestimmten Punkt des Bildungsweges der Cluster überwiegend vorliegen könnte. Die Bildung von Clustern über den Grad des Sesquichalkogenids hinaus ist überdies energetisch bevorzugt. Praktisch könnte dies bedeuten, dass bei einem Überangebot von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  eine weitere Reaktion unter Bildung größerer Cluster stattfindet. Letztendlich könnte dies zur Zersetzung der Verbindungen beziehungsweise bis zur Bildung von Zinn(IV)-sulfid führen, solange dieser Reaktionspfad nicht kinetisch gehemmt ist.

Um die vorgeschlagene Bildungsroute der Cluster experimentell zu untersuchen, wurden Titrationsexperimente in Kombination mit  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Experimenten durchgeführt. Dazu wurden zu einer Lösung von Verbindung **A** in  $\text{CDCl}_3$  0.5, 1.0 und 1.5 Moläquivalente  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  gegeben und für einen Zeitraum von 24 Stunden bei Raumtemperatur äquilibrieren gelassen. Die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren (siehe Abbildung 3.15, oben) zeigen neben der Bildung von Verbindung **1** ( $\delta = -16$  ppm) mit zunehmender Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  und gleichzeitiger Abnahme des Signals von Verbindung **A** ( $\delta = -130$  ppm) zwei intermediäre Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $-54$  ppm und  $-91$  ppm. Diese Beobachtung stimmt mit der Annahme der Existenz von intermediären Spezies überein, wie bereits in Schema 3.8 dargestellt wurde. Verbindung **F** bildete sich innerhalb dieses Zeitraums nicht. Bei Zugabe weiterer Äquivalente  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  bei Raumtemperatur in Dichlormethan färbte sich die Reaktionslösung dunkel und es fand Zersetzung statt. Nach 24 Stunden wurde ein brauner Niederschlag erhalten, der mittels EDX analysiert wurde

Tabelle 3.1: Relative Energien in kJ/mol der Bildung von Verbindungen **1**, **7**, **8**, **F**, **i**, **ii** und **iii** nach Schema 3.8, ermittelt durch DFT-Berechnungen.

Verbindung	Bildungsschritte	Energie / kJ/mol
<b>A</b>	0	0
<b>7</b>	1	−52.6
<b>8</b>	2	−85.8
<b>i</b>	3	−104.3
<b>1</b>	4	−132.0
<b>ii</b>	5	−168.5
<b>F</b>	6	−197.9
<b>iii</b>	10	−257.5

und ein Sn/S-Verhältnis von 1:2 aufwies. Der Versuch die im NMR-Experiment beobachteten Intermediate zu isolieren verlief erfolgreich. Bei Zugabe von 0.5 beziehungsweise 1.0 Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  zu einer Lösung von Verbindung **A** in Dichlormethan und anschließendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan konnten  $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{S}]$  (**7**) respektive  $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{S}_2]$  (**8**) in kristalliner Form erhalten werden. Mittels Einkristallstrukturanalyse wurden die Molekülstrukturen aufgeklärt. Die Reinheit der Verbindungen konnte durch EDX und Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden. Die nähere Diskussion zur Darstellung und Struktur von Verbindungen **7** und **8** findet ab Seite 53 dieser Arbeit statt. Das erneute Lösen der Verbindungen in  $\text{CDCl}_3$  führte zu einer Äquilibrierung verschiedener Spezies, was unter anderem durch  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet wurde. In Analogie zu den in Abbildung 3.15 gezeigten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren liegen vier Signale in Lösung nebeneinander vor. Insgesamt bleibt das Verhältnis von Sn:S:Cl erhalten.

Die Zuordnung der Signale in den  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren zu den in Schema 3.8 enthaltenen Verbindungen erfolgte durch Berechnung der absoluten  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebung relativ zu  $\text{SnMe}_4$  mittels DFT-Methoden. Die bekannten  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebungen von Verbindungen **A**, **F**, **F<sup>Ad</sup>** (**F<sup>Ad</sup>** bezeichnet die isomere Form von **F** mit Heteroadamantan-artigem Grundgerüst, vergleiche ZOREH HASSANZADEH FARD *et al.*<sup>[80]</sup>; **F** und **F<sup>Ad</sup>** liegen in Lösung nebeneinander vor) und **1** dienen bei gleichen Messbedingungen (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) als Referenz und Basis einer linearen Interpolation (siehe Abbildung 3.15, unten). Die Berechnung der chemischen Verschiebung von Verbindung **1** ergab für die Zinnatome mit einer Koordinationszahl von fünf ( $\delta = 15$  ppm) und von sechs ( $\delta = 43$  ppm) verschiedene Werte. Der arithmetische Mittelwert wurde als

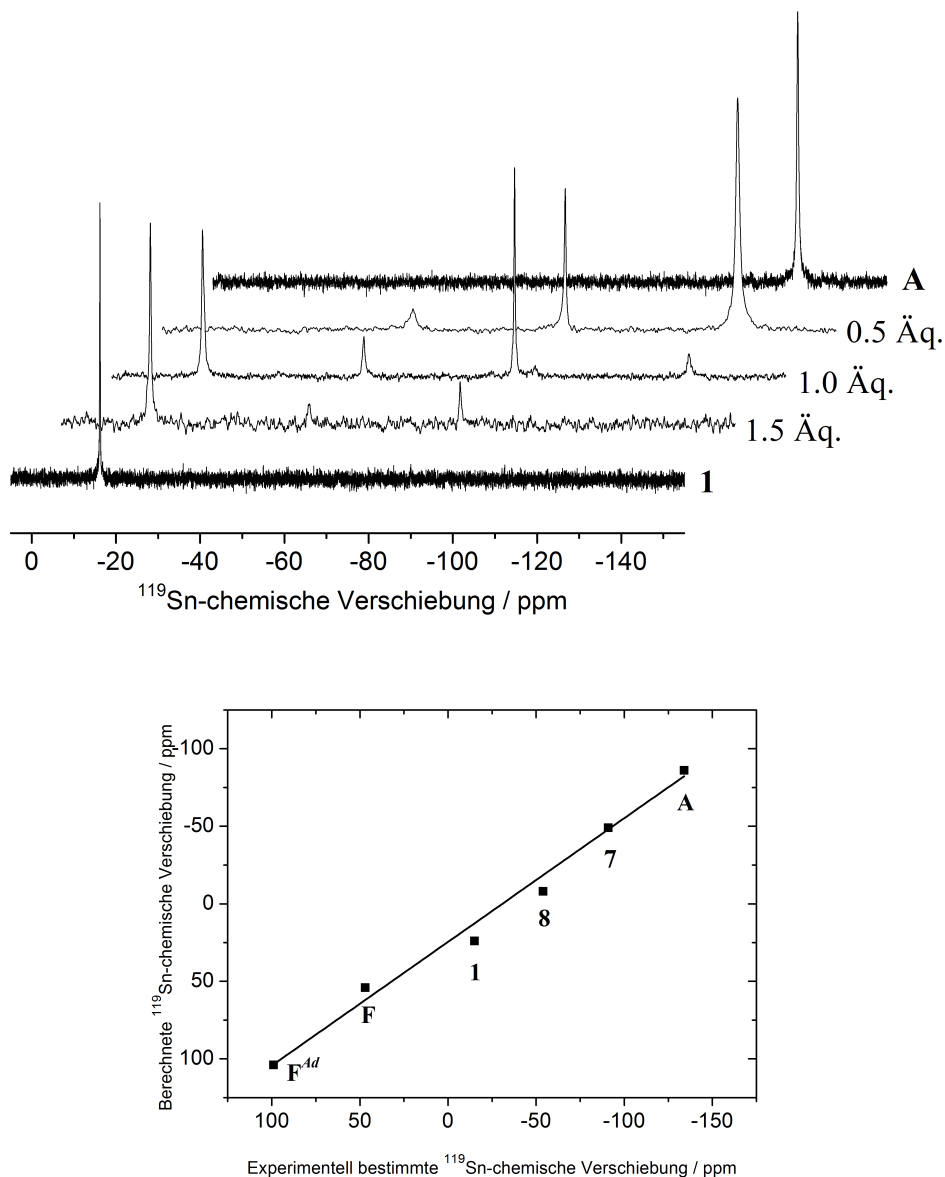


Abbildung 3.15: Oben:  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) im Bereich von  $\delta = 0$  bis  $-150$  ppm von Verbindungen **A** und **1** sowie der äquilibrierten Lösungen von Verbindung **A** nach Zugabe von 0.5, 1.0 und 1.5 Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ . Die Spektren sind zur besseren Übersichtlichkeit horizontal und vertikal gegeneinander verschoben.

Unten: Auftragung der berechneten absoluten  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebung mittels DFT-Methoden gegen die experimentell bestimmten  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebungen. Verbindungen **A**, **F**, **F<sup>Ad</sup>** und **1** dienen als Referenz und Basis der linearen Interpolation, um Verbindungen **7** ( $\delta = -91$  ppm) und **8** ( $\delta = -54$  ppm) zu identifizieren. Verbindungen **i**, **ii** und **iii** wurden nicht beobachtet. Ihre berechneten chemischen Verschiebungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Vergleich der berechneten und gemessenen  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebung (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) relativ zu  $\text{SnMe}_4$ .

Verbindung	berechnet / ppm	gemessen / ppm
<b>A</b>	−86	−134
<b>F</b>	54	47
<b>F<sup>Ad</sup></b>	104	99
<b>1</b>	15, 43 ( $\bar{x}_{arithm.} = 24$ )	−16
<b>7</b>	−49	−91
<b>8</b>	−8	−54
<b>i</b>	30	nicht beobachtet
<b>ii</b>	9, 10, 26, 42	nicht beobachtet
<b>iii</b>	27, 83	nicht beobachtet

berechnete chemische Verschiebung verwendet, da im Experiment ebenfalls lediglich ein Signal beobachtet wurde (siehe ab Seite 56). Der Effekt der Hochfeldverschiebung durch die höhere Koordinationszahl wird durch den elektronegativen Chlorid-Substituenten überkompensiert. Die berechneten und gemessenen  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebungen der Verbindungen aus Schema 3.8 sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die intermediären Signale bei  $\delta = -91$  ppm und  $\delta = -54$  ppm können auf Grundlage der linearen Interpolation und Übereinstimmung der berechneten chemischen Verschiebung dieser Verbindungen Verbindung **7** respektive Verbindung **8** zugeordnet werden. Die berechnete chemische Verschiebung der anderen Verbindungen ist signifikant verschieden. Verbindungen **i**, **ii** und **iii** wurden experimentell nicht beobachtet und konnten nicht isoliert werden. Die Berechnung der zweiten Ableitungen der Verbindungen mit dem Programm Aoforce ergibt, dass alle Strukturen Minima auf der Energiehyperfläche darstellen. Eventuell ist die Bildung und weitere Reaktion der Verbindungen in Lösung innerhalb eines dynamischen Gleichgewichts zu schnell, um auf der NMR-Zeitskala aufgelöst werden zu können.

Die nichtrelativistischen DFT-Berechnungen der  $^{119}\text{Sn}$ -chemischen Verschiebung sind mit verschiedenen Schwierigkeiten behaftet. Dies wird bereits dadurch deutlich, dass der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Standard  $\text{SnMe}_4$  nicht gut mit der in Abbildung 3.15 dargestellten Interpolation übereinstimmt. Die Kompensation verschiedener Fehlerquellen gelingt innerhalb geringer Grenzen. Fehlerquellen stellen insbesondere die Benutzung eines nicht relativistisch korrigierten Basissatzes, vernachlässigte Spin-Bahn-Kopplungseffekte und die fehlende Berücksichtigung der Interaktion beziehungsweise von Austauscheffekten mit

dem verwendeten Lösungsmittel dar. Die Variation der Ladung, der Elementzugehörigkeit der Heteroatome der organischen Substituenten und der Chalkogenidliganden der Komplexe beeinflusst die Berechnung der chemischen Verschiebung in so großem Maß, dass für jede dieser Änderungen ein neues Referenzsystem vonnöten wäre. Die akkurate Berechnung der chemischen Verschiebung ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Am besten gelingt dies gegenwärtig für chemisch ähnliche Substituenten wie etwa in Tetraorganozinn-Verbindungen.<sup>[159,160,161,162]</sup>

Die selektive Bildung von Verbindung **1** kann vor dem beschriebenen Hintergrund durch die stöchiometrische Kontrolle der Reaktion und der Schwerlöslichkeit der Verbindung in dem verwendeten Lösungsmittel Toluol erklärt werden. Die Schwerlöslichkeit verhindert die Bildung größerer Cluster und auch die Zersetzung in rein anorganische Bestandteile. Dies gilt in gleichem Maß für die selektive Bildung anderer Organozinnchalkogenid-Verbindungen. Die stöchiometrische Kontrolle der Reaktanden ermöglichte *a posteriori* die gezielte Darstellung und Kristallisation von Verbindungen **7** und **8**. Das Sn/S-Verhältnis in der Serie dieser Verbindungen sinkt von 2:1 bei Verbindung **7** über 1:1 (Verbindung **8**), 0.75:1 (Verbindung **1**) zu 0.67:1 bei Verbindung **F**. Verbindung **iii** besitzt schließlich ein Sn/S-Verhältnis von 0.6:1. Die Isolierung der Verbindung gelang im Rahmen dieser Arbeit zwar nicht, es sind jedoch das Hydrazon- und das Phenylhydrazon-Derivat  $[(R^{4,5}Sn)_4Sn_2S_{10}]$  ( $R^4 = CMe_2CH_2C(Me)NNH_2$ ,  $R^5 = CMe_2CH_2C(Me)NNHPh$ )<sup>[81,148]</sup> der Verbindung mit  $[Sn_6S_{10}]$ -Grundgerüst bekannt.

Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen für Organozinnsulfid-Verbindungen lassen sich qualitativ auf die Bildung von Organozinnychalkogenid-Verbindungen der schwereren Homologen der Gruppe 16 — Selen und Tellur — übertragen. Auch in diesem Fall nimmt die Gesamtenergie in jedem Bildungsschritt von Verbindung **A** und des entsprechenden Bis(trimethylsilyl)chalkogenids ab. In Analogie zu den Organozinnsulfid-Verbindungen wurden die Gesamtenergien zur Bildung Organozinnychalkogenid-Verbindungen  $[(R^1SnCl_2)_2E]$ ,  $[(R^1SnCl)_2E_2]$ ,  $[(R^1Sn)_3E_4Cl]$  und  $[(R^1Sn)_4E_6]$  ( $E = S, Se, Te$ ) berechnet. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst und werden in Abbildung 3.16, oben, graphisch dargestellt. Die Gesamtenergie nimmt pro neu geknüpfter Sn–E-Bindung für  $E = S$  um etwa 17 kJ/mol, für  $E = Se$  um etwa 32 kJ/mol und für  $E = Te$  um etwa 48 kJ/mol ab. Das Doppeldecker-artige Strukturmotiv des anorganischen Kerns der Organozinnsesquichalkogenide besitzt für alle untersuchten Chalkogenide eine geringere Energie als das Heteroadamantan-artige Strukturmotiv. Dieses Verhalten ist bei den schwereren Homologen stärker ausgeprägt. Der Energieunterschied

Tabelle 3.3: Relative Energien in kJ/mol der schrittweisen Bildung der Organozinnchalkogenid-Verbindungen, ermittelt durch DFT-Berechnungen.

Verbindung	Bildungs- schritte	E = S	E = Se	E = Te	Sn/E
$[(R^1SnCl_2)_2E]$	1	-52.6	-83.3	-126.02	2:1
$[(R^1SnCl)_2E_2]$	2	-85.8	-14.9	-216.7	1:1
$[(R^1Sn)_3E_4Cl]$	4	-132.0	-254.3	-388.8	0.75:1
$[(R^1Sn)_4E_6]$	6	-197.9	-379.4	-579.8	0.67:1

der jeweiligen Isomere beträgt bei E = S 14.8 kJ/mol, bei E = Se 26.8 kJ/mol und bei E = Te 34.1 kJ/mol.

Die zunehmende Abnahme der Gesamtenergie in Richtung der schwereren Homologen Selen und Tellur bedeutet allerdings nicht, dass die daraus hervorgehenden Organozinn-selenid- und Organozinn-tellurid-Verbindungen stabiler sind als die entsprechenden Organozinn-sulfid-Verbindungen. Die Gesamtenergie wird durch die Knüpfung der stabilen Si-Cl-Bindung auf Kosten der zunehmend labilen Si-E-Bindung dominiert. Die Energie der Si-Cl-Bindung in  $Me_3SiCl$  beträgt nach Berechnungen mittels DFT-Methoden 468 kJ/mol. Dazu wurde die Energie des  $Me_3SiCl$ -Moleküls von der Summe der Energien des  $SiMe_3$ - und Cl-Fragments subtrahiert. Die Energien der Si-E-Bindungen in  $(Me_3Si)_2E$  (E = S, Se, Te) wurden ebenfalls mittels DFT-Methoden berechnet. Sie betragen für E = S 354 kJ/mol, für E = Se 317 kJ/mol und für E = Te 269 kJ/mol. Zur Berechnungen der Si-E-Bindungsenergien wurden die Energien eines halben  $(Me_3Si)_2E$ -Moleküls von der Energie von  $SiMe_3$ -Fragmente sowie eines halben E-Fragmentes subtrahiert. Pro gebildeter Sn-E-Bindung besteht demnach der Beitrag zur Gesamtenergie aus der Bildung einer Si-Cl-Bindung und Spaltung einer Si-E-Bindung für E = S 114 kJ/mol, für E = Se 151 kJ/mol und für E = Te 199 kJ/mol.<sup>6</sup> Die Vernachlässigung dieses Energiebetrags pro gebildeter Sn-E-Bindung zeigt (siehe Abbildung 3.16, unten), dass die Organozinnchalkogenid-Verbindungen der schwereren Homologen aufgrund der zunehmend schwächeren Sn-E-Bindungen instabiler werden.

Die Ergebnisse der DFT-Berechnungen legen nahe, dass in Analogie zu den bereits untersuchten Organozinn-sulfid-Verbindungen auch diskrete Organozinn-selenid- und Organozinn-tellurid-Verbindungen dargestellt werden könnten. In den folgenden Kapiteln wird über die Darstellung dieser Verbindungen berichtet. Der sterische Anspruch sowie

<sup>6</sup>Der Fehler der Berechnung der Energie des  $SiMe_3$ -Fragments kompensiert sich dadurch. Die Spaltung der Sn-Cl-Bindungen führen zu keiner Energiedifferenz, da sie für jedes Homologe den gleichen Betrag besitzen.

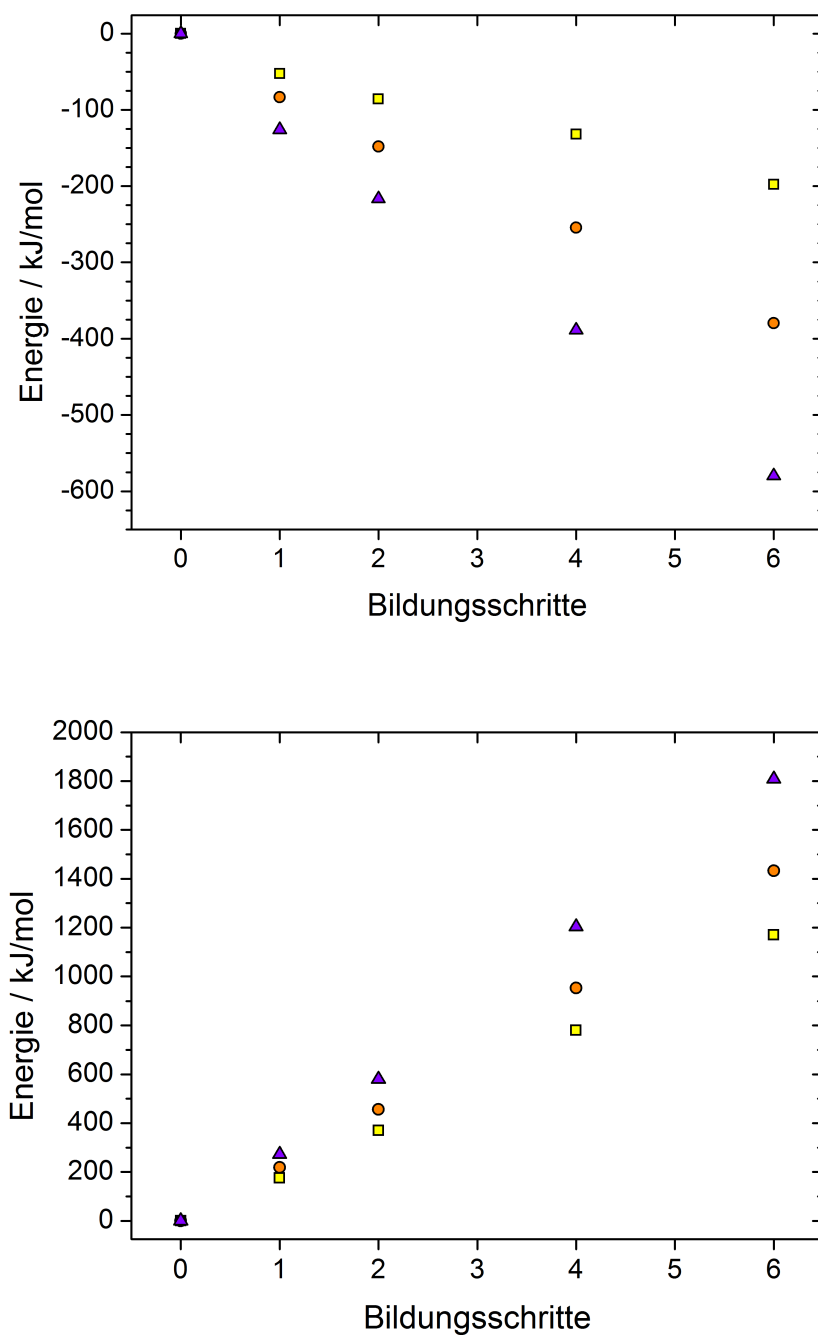


Abbildung 3.16: Oben: Berechnete relative Energien der schrittweisen Bildung der Organozinnchalkogenide.

Unten: Berechnete relative Energien der Bildung der Organozinnchalkogenide unter Vernachlässigung der Energieunterschiede der Trimethylsilyl-Reaktanden.

E = S (gelbe Quadrate), E = Se (orangefarbene Kreise), E = Te (violette Dreiecke).



die Heteroatom→Sn-Koordination der bidentaten organischen Liganden stabilisieren die Verbindungen kinetisch beziehungsweise thermodynamisch ausreichend, um eine weitere Reaktion hin zu Substanzgemischen undefinierter Zusammensetzung oder den Elementen beziehungsweise Chalkogenid-Verbindungen des Zinns zu verhindern.

### 3.5.1 Darstellung von Organozinnsulfid-Verbindungen mit Bis(trimethylsilyl)sulfid

Die Reaktion von 0.5 Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  mit  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (siehe Schema 3.8) in Toluol bei Raumtemperatur und Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan führte zur Kristallisation von  $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{S}]$  (**7**) in Form farbloser Platten, welche mittels Röntgen-Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Zellparametern  $a = 14.368(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.335(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.741(5) \text{ \AA}$  und  $V = 2057.9(16) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 4$ . Verbindung **7** besteht aus zwei  $[\text{R}^1\text{SnCl}_2]$ -Fragmenten, welche durch einen  $\mu$ -S-Liganden verknüpft werden (siehe Abbildung 3.17, oben). Der Sn–S–Sn-Winkel beträgt  $105.49(4)^\circ$ . Die Zinnatome besitzen trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Die axialen Positionen werden durch die Sauerstoffatome der bidentaten organischen Liganden und Chlorid-Substituenten besetzt. Die S–Sn-Bindungslängen betragen  $2.3688(10) \text{ \AA}$  (S1–Sn1) sowie  $2.3943(10) \text{ \AA}$  (S1–Sn2) und liegen damit im Bereich der Sn–Cl-Bindungen ( $2.3525(10)$ – $2.4215(11) \text{ \AA}$ ). Die C–Sn-Bindungslängen besitzen typische Werte von  $2.168(3) \text{ \AA}$  (C1–Sn1) beziehungsweise  $2.182(3) \text{ \AA}$  (C7–Sn2). Die  $\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Distanzen betragen  $2.325(2) \text{ \AA}$  ( $\text{O1} \cdots \text{Sn1}$ ) und  $2.526(2) \text{ \AA}$  ( $\text{O2} \cdots \text{Sn2}$ ). Die axialen Substituenten schließen einen Winkel von  $176.62(6)^\circ$  ( $\text{O1–Sn1–Cl1}$ ) beziehungsweise  $175.13(5)^\circ$  ( $\text{O2–Sn2–Cl3}$ ) ein. Die Bisswinkel der organischen bidentaten Liganden, welche mittels  $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ -Koordination nahezu planare Sn–C–C–O-Fünfringe bilden, betragen  $78.92(10)^\circ$  (C1–Sn1–O1) und  $72.82(9)^\circ$  (C7–Sn2–O2). Schwache intermolekulare C–H  $\cdots$  O-, C–H  $\cdots$  Cl- und C–H  $\cdots$  S-Wechselwirkungen bilden ein komplexes dreidimensionales Netzwerk.

In  $[\{[\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}(\text{Me})\text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp}]\text{SnCl}_2\}_2\text{S}]$  werden ebenfalls zwei  $[\text{R}\text{SnCl}_2]$ -Fragmente durch einen S-Substituenten verknüpft.<sup>[99]</sup> Die beobachteten Sn–S–Sn-Winkel ( $100.21(17)^\circ$ ,  $104.86(16)^\circ$  beziehungsweise  $98.75(8)^\circ$  und  $101.44(8)^\circ$ ) sind aufgrund des größeren sterischen Anspruchs der organischen Substituenten geringfügig spitzer als hier beobachtet. Ein geringerer sterischer Anspruch — etwa von  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppen am zentralen S-Atom in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  (siehe Tabelle 3.10 auf Seite 80) — führt zu leicht stumpferen Winkeln.

Die Reaktion von 1.0 Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  mit  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (siehe Schema 3.8) in Toluol bei Raumtemperatur führte zur Bildung eines farblosen Niederschlages. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert und in Dichlormethan gelöst. Überschichten dieser Lösung mit *n*-Pentan führte zur Kristallisation von  $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{S}_2]$  (**8**) in Form farbloser Blöcke. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 7.315(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.057(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.338(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.847(10)^\circ$  und  $V = 975.7(5) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 2$ . Verbindung **8** besteht aus zwei  $[\text{R}^1\text{SnCl}]$ -Fragmenten, welche durch zwei  $\mu$ -S-Liganden verknüpft werden (siehe Abbildung 3.17, unten). Eine Hälfte des Moleküls befindet sich in der asymmetrischen Einheit. Durch Inversionssymmetrie wird ein planarer alternierender Sn/S-Vierring gebildet. Die Zinnatome besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Die axialen Positionen werden im Gegensatz zu Verbindung **7** durch O- und S-Atome besetzt. Die Sn–S-Bindungslänge zu den S-Atomen in der äquatorialen Position ist aufgrund des *trans*-Effektes der O-Atome kürzer ( $\text{Sn1–S1} = 2.3773(15) \text{ \AA}$ ) als zu den S-Atomen in der axialen Position ( $\text{Sn1–S1}^i = 2.4666(15) \text{ \AA}$ ,  $[i] = -x+1, -y+1, -z+1$ ). Der Sn/S-Vierring wird dadurch leicht in der Ebene verzerrt. Die Sn–Cl-Bindungslänge beträgt  $2.3778(17) \text{ \AA}$ . Die C–Sn- ( $2.166(5) \text{ \AA}$ ) und  $\text{O} \cdots \text{Sn}$ -Distanzen ( $2.494(4) \text{ \AA}$ ) liegen in einem typischen Bereich, ähnlich zu Verbindung **7**. Der Sn–S–Sn-Winkel ist mit  $86.70(5)^\circ$  deutlich spitzer als in Verbindung **7**. Der spitzere Winkel kann auf die Bildung des Sn/S-Vierrings zurückgeführt werden. Das Sn/S-Vierringmotiv von Verbindung **8** kann als Ausschnitt von Verbindungen **1** und **F** gesehen werden.<sup>[80]</sup> Insbesondere zu Verbindung **F** sind die Strukturparameter sehr ähnlich. Schwache intermolekulare  $\text{C–H} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen sind in der kristallographischen (010)-Ebene präsent.

In der Literatur sind einige Beispiele von Verbindungen mit alternierenden Sn/S-Vierringen bekannt, die zusätzlich jeweils einen Halogenid-Substituenten an den Sn-Atomen besitzen. Die beobachteten Strukturparameter des anorganischen Kerns stimmen mit den Literaturangaben in guter Näherung überein, beispielsweise für  $[\{[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)]\text{SnCl}\}_2\text{S}_2]$  (Sn–S:  $2.422(1)–2.440(1) \text{ \AA}$ , Sn–S–Sn:  $85.8(1)^\circ$ , S–Sn–S:  $94.2(1)^\circ$ )<sup>[163]</sup> und  $[\{2,4\text{-[PO(OEt)}_2\text{]}_2\text{-3-[}t\text{-Bu]C}_6\text{H}_2\}\text{SnCl}\}_2\text{S}_2]$  (Sn–S:  $2.357(1)–2.533(1) \text{ \AA}$ , Sn–S–Sn:  $90.1(1)^\circ$ , S–Sn–S:  $89.9(1)^\circ$ ).<sup>[64]</sup> Auch Verbindungen mit alternierenden Ge/S-Vierringen sind bekannt, die über ähnliche Ge–S–Ge-Winkel verfügen wie  $[\{2,4,6\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{-C}_6\text{H}_2\}\text{GeCl}\}_2\text{S}_2]$  (Ge–S–Ge:  $84.7(1)^\circ$ )<sup>[164]</sup> und  $[\{(\text{N}t\text{-Bu})_2\text{CPh}\}\text{GeCl}\}_2\text{S}_2]$  (Ge–S–Ge:  $88.9(1)^\circ$ ).<sup>[165]</sup> Dies zeigt, dass der Element–S–Element-Winkel maßgeblich vom S-Atom bestimmt wird. Allgemein ist die drastische Abnahme des Sn–S–Sn-Winkels beim Wech-

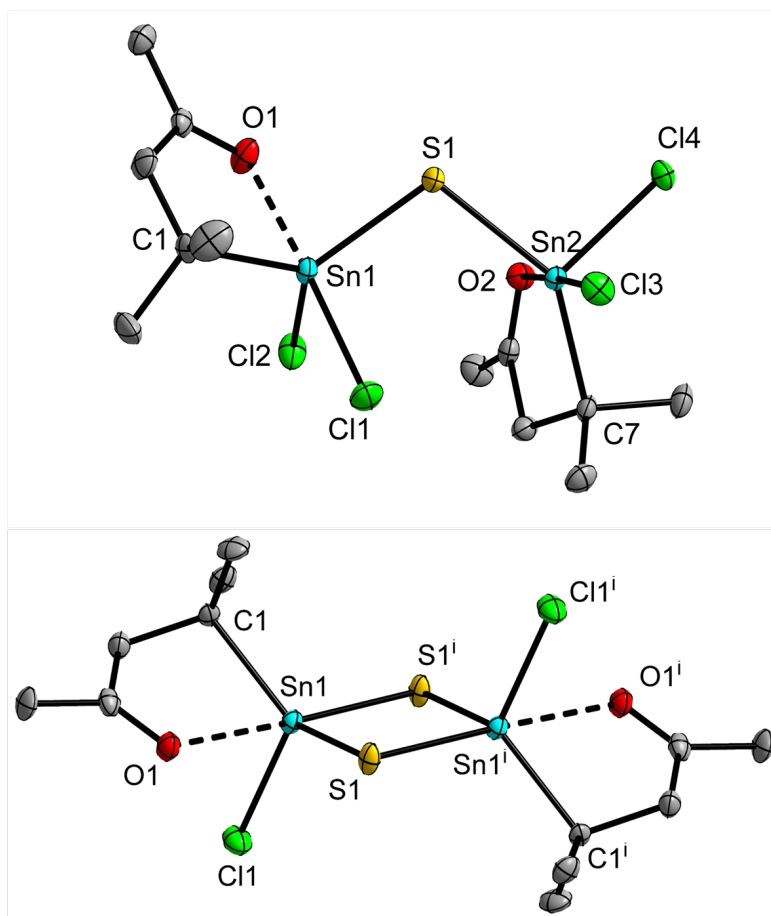


Abbildung 3.17: Molekülstrukturen von Verbindungen **7** (oben) und **8** (unten) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **7**: C1–Sn1: 2.168(3), S1–Sn1: 2.3688(10), Cl1–Sn1: 2.4215(11), Cl2–Sn1: 2.3678(10), O1–Sn1: 2.325(2), C7–Sn2: 2.182(3), S1–Sn2: 2.3943(10), Cl3–Sn2: 2.3784(10), Cl4–Sn2: 2.3525(10), O2–Sn2: 2.526(2); Sn1–S1–Sn2: 105.49(4), C1–Sn1–O1: 78.92(10), Cl1–Sn1–O1: 176.62(6), C1–Sn1–S1: 125.80(9), C7–Sn2–O2: 72.82(9), Cl3–Sn2–O2: 175.13(5), C7–Sn2–S1: 139.01(8).

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **8**: C1–Sn1: 2.166(5), S1–Sn1: 2.3773(15), S1<sup>i</sup>–Sn1: 2.4666(15), Cl1–Sn1: 2.3778(17), O1–Sn1: 2.494(4); Sn1–S1–Sn1<sup>i</sup>: 86.70(5), S1–Sn1–S1<sup>i</sup>: 93.30(5), C1–Sn1–O1: 73.74(16), S1–Sn1–O1<sup>i</sup>: 175.12(10), C1–Sn1–S1: 127.77(14); [<sup>i</sup>] = –x+1, –y+1, –z+1.

Tabelle 3.4: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **7** und **8**.

	<b>7</b>	<b>8</b>
C–Sn	2.168(3)–2.182(3)	2.166(5)
Sn–S	2.3688(10)–2.3943(10)	2.3773(15)–2.4666(15)
Sn–Cl	2.3678(10)–2.4215(11)	2.3778(17)
Sn···O	2.325(2)–2.526(2)	2.494(4)
Sn–S–Sn	105.49(4)	86.70(5)
C–Sn–O	72.82(9)–78.92(10)	73.74(16)

sel von einem acyclischen in ein cyclisches anorganisches System auffällig, wie auch hier von Verbindung **7** zu Verbindung **8** beobachtet wurde.

Die Reinheit von Verbindungen **7** und **8** wurde mittels EDX und Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Wie schon im vorangegangenen Kapitel 3.5 beschrieben wurde, liegen in Lösung verschiedene Spezies nebeneinander vor. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) konnte in Kombination mit DFT-Methoden Verbindung **7** eine chemische Verschiebung von –91 ppm und Verbindung **8** eine chemische Verschiebung von –54 ppm zugeordnet werden.

Die Kristallstruktur von Verbindung **1** wurde bereits in Kapitel 3.3 dieser Arbeit diskutiert. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von –16 ppm erhalten. Auch bei einer Temperatur von –80 °C in Dichlormethan spaltet das Signal nicht auf, obwohl aufgrund der Kenntnis der Kristallstruktur mindestens zwei verschiedene Signale für die fünffach koordinierten Zinnatome und das sechsfach koordinierte Zinnatom zu erwarten wären. Zur weiteren Abklärung dieses Verhaltens wurden  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Experimente mit der Verbindung durchgeführt. Im  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum können zwei Signale mit einer integralen Intensität von 1.99 ( $\delta_{iso}$  ( $\Delta\delta$ ,  $\eta$ ) = –84 ppm (–334 ppm, 0.309)):1.00 ( $\delta_{iso}$  ( $\Delta\delta$ ,  $\eta$ ) = –93 ppm (–490 ppm, 0.411)) identifiziert werden (siehe Abbildung 3.18). Diese können den verschieden koordinierten Zinnatomen zugeordnet werden. Die Signale unterscheiden sich in ihrer isotropen chemischen Verschiebung um 9 ppm. Im Vergleich zum  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum in Lösung unterscheidet sich die isotrope chemische Verschiebung um etwa 60 ppm. Diese Abweichung kann nach BARRETT E. EICHLER *et al.* aufgrund von nicht vollständigen Äquilibrierungseffekten der Verbindung in Lösung, des Lösungsmittels selbst oder auch chemischer Austauschreaktionen entstehen.<sup>[166]</sup> In diesem Fall könnte jeder dieser Aspekte und auch deren Kombination zu dem beobachteten

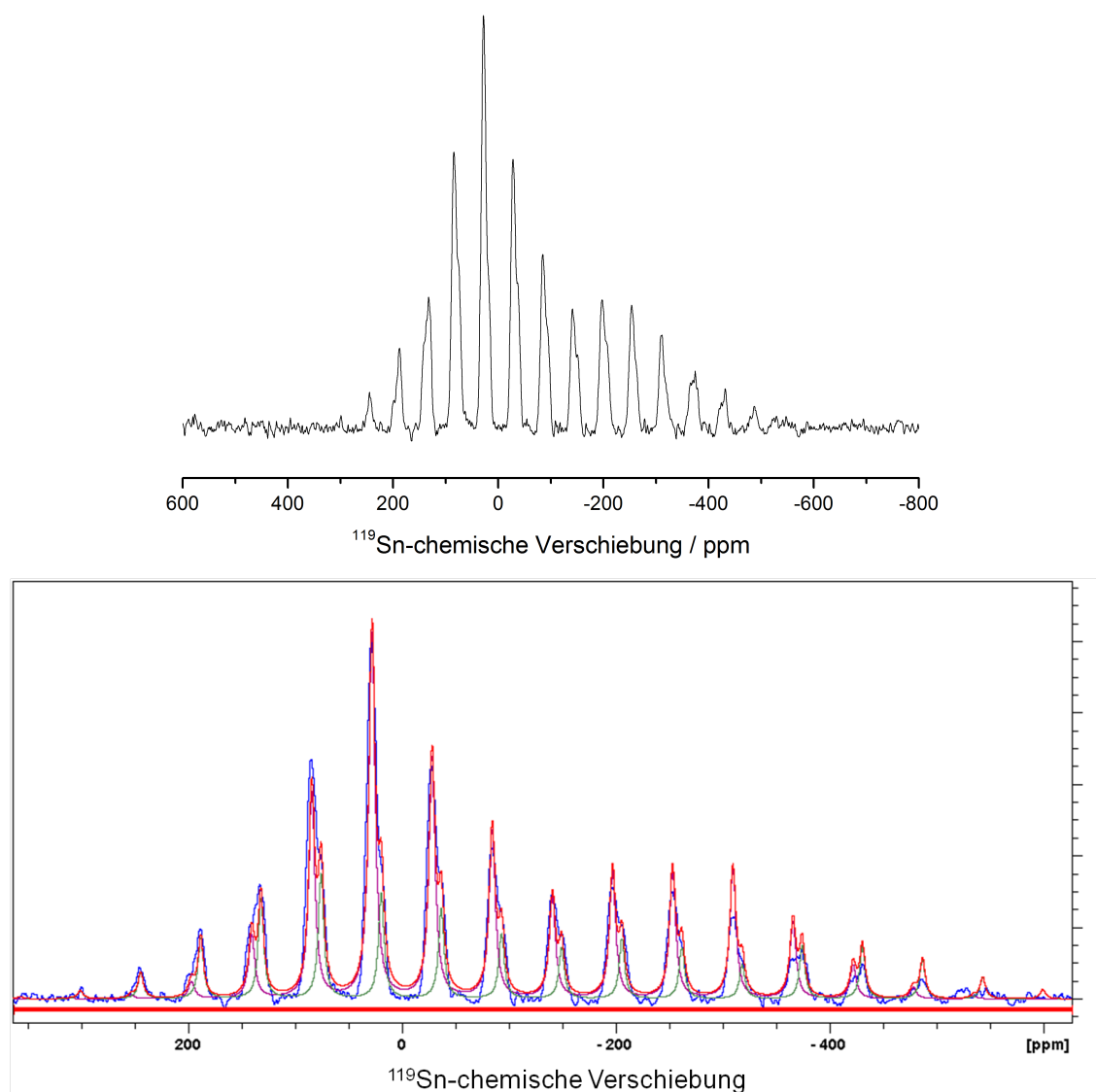


Abbildung 3.18: Oben:  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (187 MHz, 25 °C) von Verbindung **1** bei einer Rotationsfrequenz von 10.5 kHz.  
 Unten: Simuliertes (violett, grün und Summe der beiden in rot) und gemessenes  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum (blau) von Verbindung **1** bei einer Rotationsfrequenz von 10.5 kHz ( $\delta_{iso}$  ( $\Delta\delta$ ,  $\eta$ ) = -84 ppm (-334 ppm, 0.309), -93 ppm (-490 ppm, 0.411) ppm).

Verhalten beitragen. Die beträchtliche Größe der Verbindung könnte aufgrund ihrer reduzierten Beweglichkeit in Lösung keine vollständige Äquilibration auf der Zeitskala des NMR-Experiments erlauben. Ebenso können, neben den Effekten des verwendeten Lösungsmittels Chloroform, chemische Austauschreaktionen am anorganischen Kern oder auch den organischen Liganden stattfinden und die chemische Verschiebung beeinflussen. Tatsächlich deutet das Verhalten der Verbindung in Lösung mit nur einem Signal bei einer chemischen Verschiebung von  $-16$  ppm auf Austauschreaktionen hin, die auf der NMR-Zeitskala nicht aufgelöst werden können. Denkbar wäre der schnelle Austausch des Chlorid-Substituenten zwischen den verschiedenen Zinnatomen der Verbindung. Die Bildung eines  $[(R^1Sn)_3S_4]^+ Cl^-$ -Ionenpaares wird durch DFT-Berechnungen der  $^{119}Sn$ -chemischen Verschiebung allerdings unwahrscheinlich. Die Bildung des  $[(R^1Sn)_3S_4]^+$ -Kations führt nach diesen Berechnungen im  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung von etwa 100 ppm.

Im  $^{119}Sn$ -CP-MAS-NMR-Spektrum von Verbindung **1** gleichen sich verschiedene Effekte auf die isotrope chemische Verschiebung der nicht äquivalenten Zinnatome annähernd aus. Die erwartete Hochfeldverschiebung von Sn1 im Vergleich zu Sn2 und Sn3 aufgrund der höheren Koordinationszahl (die Sn1...S3-Distanz ist mit  $2.979(2)$  Å recht lang, eine alternative Formulierung wäre eine Koordinationszahl von 5+1; der Einfluss der Koordinationszahl und der Substitution von Sn-Atomen im  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum in Lösung wurde systematisch untersucht<sup>[167,168]</sup>) wird vom Einfluss des elektronegativen Chlorid-Substituenten nahezu kompensiert. Deutlich wird die unterschiedliche chemische Umgebung an der größeren Asymmetrie und Anisotropie um das von verschiedenen Substituenten verzerrt oktaedrisch umgebene Zinnatom Sn1 im Gegensatz zu den Zinnatomen mit trigonal-bipyramidaler Koordinationsumgebung Sn2 und Sn3. Im Allgemeinen können für Organozinnverbindungen große Anisotropien beobachtet. Die hier beobachteten Anisotropien fügen sich gut in diese Bild ein, sind jedoch geringer als für niedervalente Verbindungen.<sup>[166,169,170]</sup>

#### 3.5.2 Darstellung von Organozinn-selenid-Verbindungen mit Bis(trimethylsilyl)selenid

Die stöchiometrische Kontrolle der Reaktion von  $R^1SnCl_3$  (**A**) mit  $(Me_3Si)_2Se$  (**H**) führte zur Darstellung der funktionalisierten Organozinn-selenid-Verbindungen  $[(R^1SnCl_2)_2Se]$  (**9**),  $[(R^1SnCl)_2Se_2]$  (**10**),  $[(R^1Sn)_3Se_4Cl]$  (**11**) und  $[(R^1Sn)_3Se_4][SnCl_3]$  (**12**). Dies wird in Schema 3.9 illustriert. Die Analogie zur Darstellung der Organozinn-sulfid-Verbindungen

ist klar ersichtlich, ein detaillierter Vergleich der Strukturparameter und Eigenschaften zwischen den Organozinnchalkogenid-Verbindungen erfolgt in Kapitel 3.5.4. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden in Kooperation mit NIKLAS RINN gewonnen.<sup>[171]</sup> Die Organozinnsequiselenid-Verbindung  $[(R^1Sn)_4Se_6]$  (**iv**) wurde in weiterführenden Untersuchungen von NIKLAS RINN im Rahmen seines Dissertationsvorhabens dargestellt.<sup>[172]</sup> Die Diskussion der Darstellung und der Struktur der Verbindung ist nicht Bestandteil dieser Arbeit und wird separat erfolgen.



Schema 3.9: Darstellung der Organozinnseelenid-Verbindungen **9–12**.

Die Reaktion von  $R^1SnCl_3$  (**A**) mit 0.5 Moläquivalenten  $(Me_3Si)_2Se$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur und anschließendes Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von  $[(R^1SnCl_2)_2Se]$  (**9**) in Form farbloser Platten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  mit den Zellparametern  $a = 14.3741(6)$  Å,  $b = 13.4023(8)$  Å,  $c = 10.8570(4)$  Å und  $V = 2091.56(17)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 4$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.19, oben, dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter im Vergleich zu Verbindung **10** befinden sich in Tabelle 3.5. Die Kristallstruktur der Verbindung ist isostrukturell zu der von Verbindung **7**. Die Se–Sn-Bindungslängen sind mit 2.4908(8) Å (Se1–Sn1) und 2.5137(8) Å (Se2–Sn1) entsprechend länger und der Sn1–Se1–Sn2-Winkel ist mit 102.39(2)° spitzer als in Verbindung **7**. Der Sn–Se–Sn-Winkel entspricht etwa dem in  $[ \{ [CMe_2CH_2C(Me)NNC(Me)-C_5H_4FeCp]SnCl_2 \}_2Se ]$  (Sn–Se–Sn: 96.3(1)° und 102.3(1)°).<sup>[100]</sup>

Die Reaktion von  $R^1SnCl_3$  (**A**) mit einem Moläquivalent  $(Me_3Si)_2Se$  in Toluol bei Raumtemperatur führte zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Dieser konnte in Dichlormethan gelöst werden und wurde mit *n*-Hexan im Verhältnis 1:1 überschichtet, wobei sich innerhalb weniger Tage farblose Kristalle von Verbindung **10** bildeten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 8.1131(5)$  Å,  $b = 11.7426(9)$  Å,  $c = 10.8968(7)$  Å,  $\beta = 105.290(5)^\circ$  und  $V = 1001.38(12)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 2$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.19, unten, dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter im Vergleich zu Verbindung **9** befinden

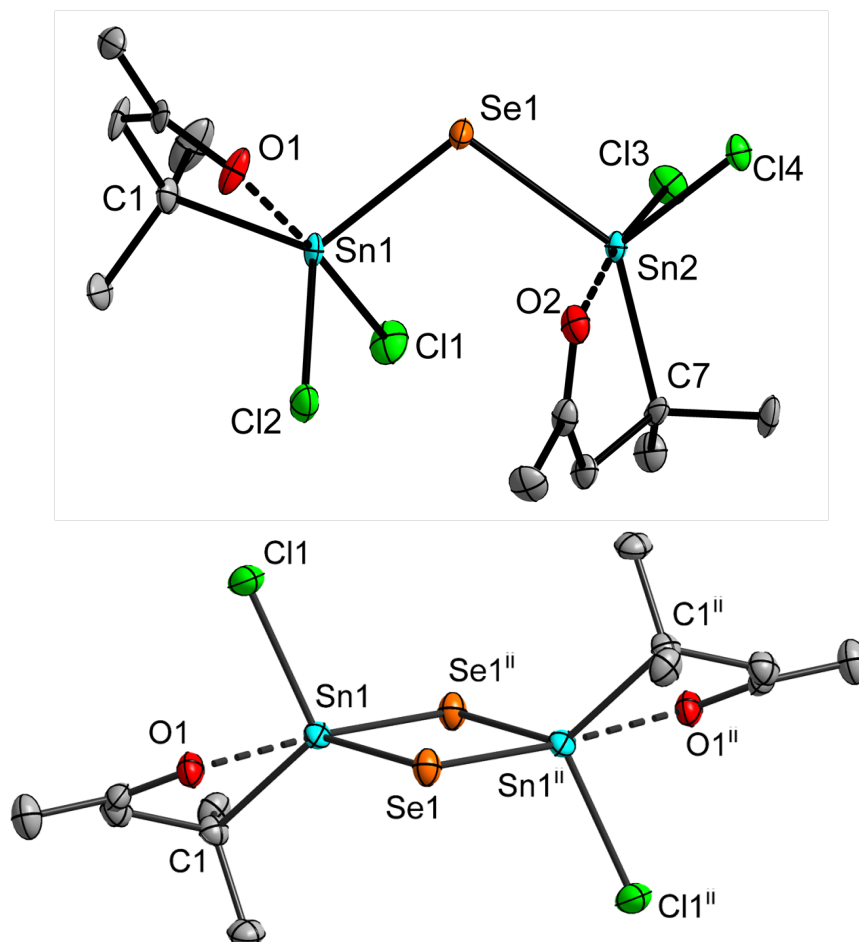


Abbildung 3.19: Molekülstrukturen von Verbindungen **9** (oben) und **10** (unten) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **9**: C1–Sn1: 2.174(7), Se1–Sn1: 2.4908(8), Cl1–Sn1: 2.4138(17), Cl2–Sn1: 2.3670(16), O1–Sn1: 2.345(5), C7–Sn2: 2.185(6), Se1–Sn2: 2.5137(8), Cl3–Sn2: 2.3781(16), Cl4–Sn2: 2.3568(16), O2–Sn2: 2.537(5); Sn1–Se1–Sn2: 102.39(2), C1–Sn1–O1: 78.3(2), Cl1–Sn1–O1: 176.01(14), C1–Sn1–Se1: 123.87(17), C7–Sn2–O2: 72.7(2), Cl3–Sn2–O2: 174.26(13), C7–Sn2–Se1: 139.36(17).

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **10**: C1–Sn1: 2.181(6), Se1–Sn1: 2.5029(8), Se1<sup>ii</sup>–Sn1: 2.5923(8), Cl1–Sn1: 2.3842(17), O1–Sn1: 2.537(5); Sn1–Se1–Sn1<sup>ii</sup>: 84.52(3), Se1–Sn1–Se1<sup>ii</sup>: 95.48(3), C1–Sn1–O1: 73.3(2), Se1–Sn1–O1<sup>ii</sup>: 176.03(12), C1–Sn1–Se1: 128.83(19); [<sup>ii</sup>] = 1–x, –y+1, –z+1.



Tabelle 3.5: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **9** und **10**.

	<b>9</b>	<b>10</b>
C–Sn	2.174(7)–2.185(6)	2.181(6)
Sn–Se	2.4908(8)–2.5137(8)	2.5029(8)–2.5923(8)
Sn–Cl	2.3568(16)–2.4138(17)	2.3842(17)
Sn···O	2.345(5)–2.537(5)	2.537(5)
Sn–Se–Sn	102.39(2)	84.52(3)
C–Sn–O	72.7(2)–78.3(2)	73.3(2)

sich in Tabelle 3.5. Wiederum ist die Kristallstruktur der Verbindung isostrukturell zur Kristallstruktur des Schwefel-Analogons Verbindung **8**. Die Sn–Se-Bindungen liegen mit 2.5029(8) Å (Se1–Sn1) und 2.5923(8) Å (Se1<sup>ii</sup>–Sn1, [ii] = 1–x, –y+1, –z+1) im erwarteten Bereich. Der Sn–Se–Sn-Winkel ist mit 84.52(3)° deutlich spitzer als in Verbindung **9** und auch um etwa 2.2° spitzer als in Verbindung **8**. Die geringe Abnahme des Sn–E–Sn-Winkels in alternierenden Sn/E-Vierringen kann am Beispiel der Verbindungen  $[[\text{NiCp}(\text{PPh}_3)]\text{SnCl}]_2\text{E}_2$  (E = S, Se) mit etwa 1.6° nachvollzogen werden.<sup>[163]</sup>

Die Reaktion von drei Moläquivalenten  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  mit vier Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  in Toluol bei Raumtemperatur führte zur Bildung eines farblosen Niederschlags. Das Lösen dieses Niederschlags in Dichlormethan und anschließendes Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan im Verhältnis 1:1 führte zur Bildung farbloser Kristalle von Verbindung  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4\text{Cl}]$  (**11**). Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 10.9022(12)$  Å,  $b = 12.7445(14)$  Å,  $c = 21.762(2)$  Å,  $\beta = 101.647(4)^\circ$  und  $V = 2961.4(5)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 4$ . Sie besitzt, wie schon Verbindung **1**, ein Defekt-Heterocuban-artiges anorganisches Grundgerüst. Allerdings tritt die Verzerrung dieses Strukturmotives deutlich an der Sn1–Se3-Distanz von 3.4679(6) Å hervor, welche ausgeprägt größer ist als die restlichen Sn–Se-Distanzen von 2.5238(6)–2.6011(6) Å. Das anorganische Grundgerüst kann besser als alternierender sechsgliedriger Sn/Se-Ring beschrieben werden, welcher einfach von einem Se-Atom überkappt wird. In Analogie zu Verbindung **10** kann auch von einem alternierendem Sn/Se-Vierring gesprochen werden, der durch ein  $[(\mu\text{-Se})(\text{R}^1\text{SnCl})(\mu\text{-Se})]$ -Fragment überkappt wird. Die Sn–Se–Sn-Winkel innerhalb des Sn/Se-Vierrings besitzen signifikant spitzere Winkel (Sn2–Se3–Sn3: 81.496(18)°, Sn2–Se4–Sn3: 83.26(2)°) als die Sn–Se–Sn-Winkel im überkappenden Fragment (Sn1–Se1–Sn2: 96.39(2)°, Sn1–Se2–Sn3: 96.79(2)°). Alle Sn-Atome besitzen ei-

ne trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung, in welcher jeweils O- und Se-Atome die axialen Positionen einnehmen. Die Sn–Se-Bindungslängen in *trans*-Position zu den O-Atomen sind aufgrund des stabilisierenden *trans*-Einflusses dieser Substituenten um etwa 0.05 Å kleiner als die anderen Sn–Se-Bindungslängen.

Innerhalb des Kristallgitters liegen schwache intermolekulare C–H $\cdots$ Cl- und C–H $\cdots$ O-Wechselwirkungen vor. Die Se2 $\cdots$ Se2<sup>a</sup>-Distanz ( $[a] = 2-x, 1-y, -z$ ) liegt mit 3.7208(7) Å leicht unterhalb der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien.

Der aus Toluol erhaltene Feststoff konnte mittels spektroskopischer Methoden ebenfalls als Verbindung **11** identifiziert werden. Im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum (187 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) zeigen sich bei einer chemischen Verschiebung von –185 ppm und –187 ppm zwei Signale für die zwei unterschiedlich substituierten Sn-Atome im Intensitätsverhältnis von etwa 2:1. <sup>119</sup>Sn-CP-MAS-NMR-Spektroskopie zeigt ebenfalls die Existenz von zwei inäquivalenten Sn-Atomen an, welche isotrope chemische Verschiebungen von –174 ppm und –178 ppm besitzen. Die Bildung von Verbindung **12**, welche im Folgenden diskutiert wird, kann so als Nebenreaktion angesehen werden. Dies korrigiert vorherige Untersuchungsergebnisse, welche Verbindung **12** als kristallines Hauptprodukt der Reaktion ansahen.<sup>[148]</sup> Im ESI(+)-Massenspektrum der Kristalle wird jeweils nur der [C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Peak beobachtet ( $m/z$  berechnet: 970.6183, gefunden: 970.6196), welcher jeweils dem [M–Cl]<sup>+</sup>-Fragment oder dem [M–SnCl<sub>3</sub>]<sup>+</sup>-Fragment zugeordnet werden kann.

Zur Bestimmung der <sup>119</sup>Sn-chemischen NMR-Verschiebung von Verbindungen **9** und **10** wurden Titrationsexperimente unter sukzessiver Zugabe von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se zu einer Lösung von Verbindung **A** in Chloroform durchgeführt. Das Lösen von Kristallen von Verbindungen **9** und **10** führte — wie schon bei Verbindungen **7** und **8** — zu einem Gemisch von Signalen. Zwischen den bekannten Signalen von Verbindung **A** ( $\delta = -134$  ppm) und Verbindung **11** ( $\delta = -185$  ppm,  $-187$  ppm) bildete sich lediglich ein intermediäres Signal bei einer chemischen Verschiebung von –148 ppm. Dieses Signal kann durch Berechnung der <sup>119</sup>Sn-chemischen NMR-Verschiebungen der Verbindungen nicht eindeutig zugeordnet werden. Die geringste Differenz zur gefundenen chemischen Verschiebung besitzt Verbindung **9**. Diese Annahme wird durch Zugabe von lediglich 0.25 Moläquivalenten (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se zu einer Lösung von Verbindung **A** in Chloroform unterstützt. Im entsprechenden <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum zeigten sich nur das Signal von Verbindung **A** und das Signal bei –148 ppm. Zeitabhängige <sup>119</sup>Sn-NMR-Experimente zeigten, dass sich unmittelbar nach Zugabe von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se zunächst das Signal bei einer chemischen Verschiebung von –148 ppm bildet. Dieses verschwand bereits nach 30 Minuten bei Raumtempera-

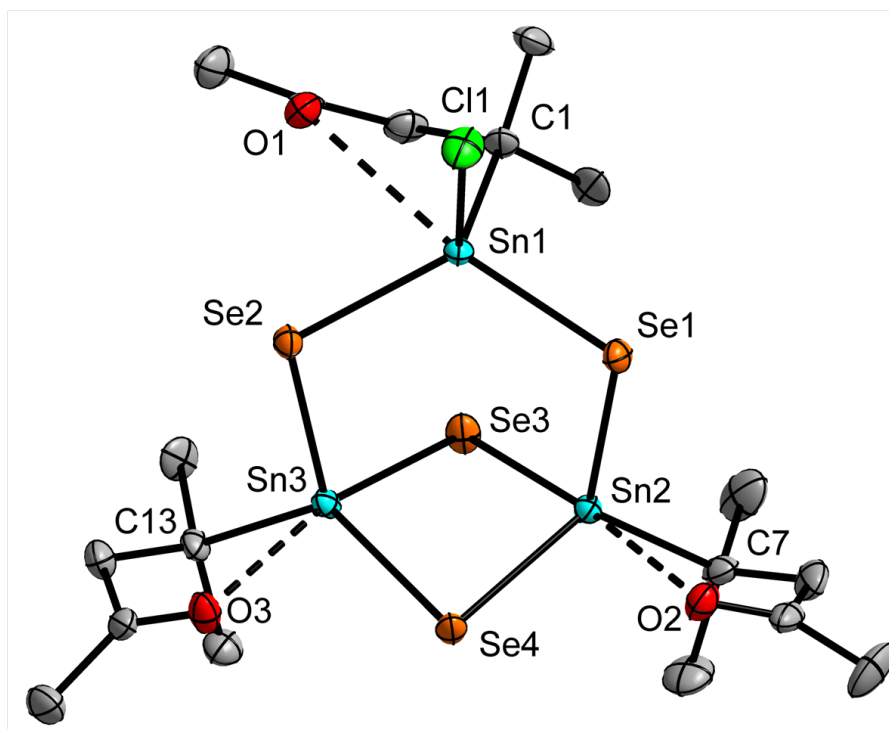


Abbildung 3.20: Molekülstruktur von Verbindung **11** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.207(5), Se1–Sn1: 2.5734(6), Se2–Sn1: 2.5365(6), Se3–Sn1: 3.4679(6), Cl1–Sn1: 2.3960(13), O1–Sn1: 2.768(4), C7–Sn2: 2.191(5), Se1–Sn2: 2.5238(6), Se3–Sn2: 2.6011(6), Se4–Sn2: 2.5443(6), O2–Sn2: 2.530(4), C13–Sn3: 2.178(5), Se2–Sn3: 2.5247(6), Se3–Sn3: 2.5819(6), Se4–Sn3: 2.5485(6), O3–Sn3: 2.569(4); Se1–Sn1–Se3: 113.61(2), C1–Sn1–O1: 67.45(16), C1–Sn1–Se1: 110.61(14), C1–Sn1–Se2: 129.44(13), O1–Sn1–Se1: 169.7(8), Cl1–Sn1–Se3: 170.8(4), Se1–Sn2–Se3: 113.61(2), Se1–Sn2–Se4: 110.23(2), Se3–Sn2–Se4: 93.78(2), C7–Sn2–O2: 73.45(17), O2–Sn2–Se3: 173.95(9), Se2–Sn3–Se3: 100.62(2), Se2–Sn3–Se4: 114.38(2), Se3–Sn3–Se4: 94.14(2), C13–Sn3–O3: 73.82(15), O3–Sn3–Se3: 167.3(9), Sn1–Se1–Sn2: 96.39(2), Sn1–Se2–Sn3: 96.79(2), Sn2–Se3–Sn3: 81.496(18), Sn2–Se4–Sn3: 83.26(2).

Tabelle 3.6: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **11** und **12**.

	<b>11</b>	<b>12</b>
C–Sn	2.178(5)–2.207(5)	2.12(7)–2.20(3)
Sn–Se	2.5238(6)–2.6011(6)	2.5339(11)–2.7445(11)
Sn···O	2.530(4)–2.768(4)	2.295(8)–2.366(8)
Sn–Se–Sn	81.496(18)–96.79(2)	81.33(3)–89.11(4)
C–Sn–O	67.45(16)–73.45(17)	73.2(8)–79.6(7)
Se–Sn–Se	93.78(2)–114.38(2)	90.83(4)–119.37(4)

tur und Verbindung **1** stellte das einzige verbliebene Signal dar. Anschließend folgte bei überschüssiger Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  die Zersetzung. Die Löslichkeit der Verbindungen stellte sich als zu gering für  $^{77}\text{Se}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen heraus.

Bei der Kristallisation von Verbindung **11** bildeten sich in geringem Umfang auch Kristalle von Verbindung **12**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , welche röntgenographisch untersucht wurden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 10.7828(6)$  Å,  $b = 13.4271(8)$  Å,  $c = 14.3109(8)$  Å,  $\alpha = 114.692(2)^\circ$ ,  $\beta = 91.175(2)^\circ$ ,  $\gamma = 98.688(2)^\circ$  und  $V = 1852.83(18)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 2$ . Ein kationischer  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Cluster liegt zusammen mit einem  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion und einem kokristallisierten Molekül Dichlormethan in der asymmetrischen Einheit vor. Die Molekülstruktur des  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Clusters im Kristall ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Der  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Cluster besitzt ein Defekt-Heterocuban-artiges anorganisches  $[\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ -Grundgerüst, das anders als in Verbindung **11** über nahezu äquidistante Sn–Se-Bindungen zu dem zentralen  $\mu_3$ -Se-Atom verfügt. Die Sn–Se-Winkel des äußeren alternierenden Sn/Se-Sechsrings sind im Mittel um etwa 0.18 Å kürzer (Sn–Se: 2.5286(11)–2.5455(11) Å) als zum zentralen  $\mu_3$ -Se-Atom (Sn–Se3: 2.6940(11)–2.7445(11) Å). Die Sn–Se–Sn-Winkel besitzen jeweils im äußeren alternierenden Sn/Se-Sechsring (Sn–Se–Sn: 88.53(3)–89.45(3)°) und zum zentralen Se3-Atom (Sn–Se3–Sn: 81.33(3)–82.62(3)°) sehr ähnliche Werte. Jedes Sn-Atom besitzt eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Die axialen Positionen werden jeweils durch ein O-Atom des bidentaten organischen Liganden und Se3 besetzt (O–Sn–Se3: 177.3(2)–178.27(17)°). Die Sn···O-Distanzen sind in Verbindung **12** (Sn···O: 2.530(4)–2.768(4) Å) im Vergleich zu Verbindung **11** (Sn···O: 2.295(8)–2.366(8) Å) wesentlich kleiner, wodurch auch die C–Sn–O-Winkel spitzer werden. Die daraus resultierende stärkere O→Sn-Donation stabilisiert die positive Ladung des Clusters. Tabelle 3.6 enthält ausgewählte Strukturparameter von Verbindungen **11** und **12**.

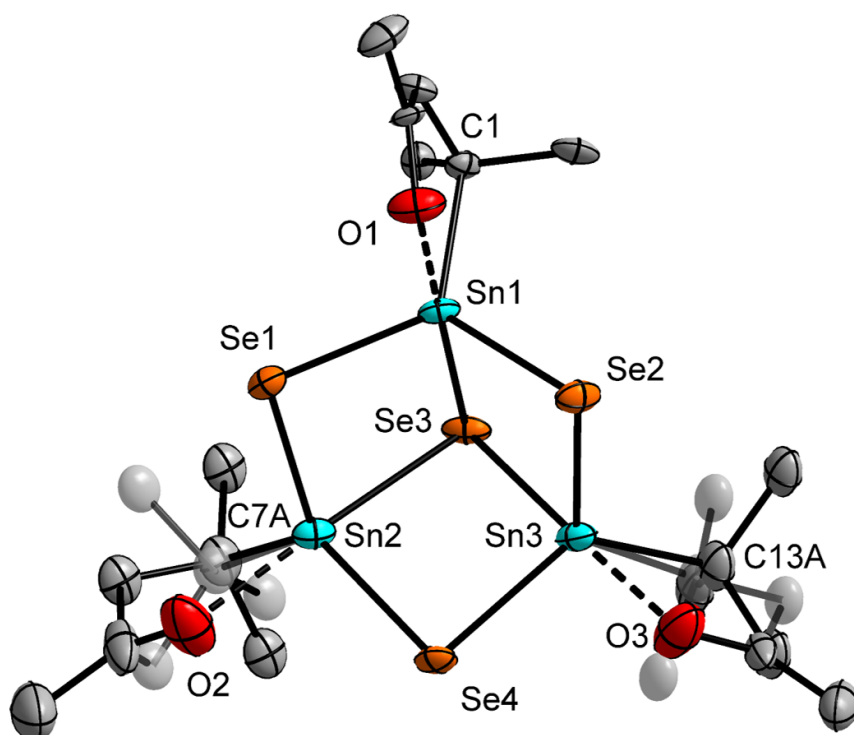


Abbildung 3.21: Molekülstruktur des  $[(R^1Sn)_3Se_4]^+$ -Clusters aus Verbindung **12** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Minorität der fehlgeordneten Teile ist transparent abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von **12**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C1–Sn1: 2.174(8), Se1–Sn1: 2.5378(11), Se2–Sn1: 2.5409(11), Se3–Sn1: 2.6940(11), O1–Sn1: 2.314(6), C7A–Sn2: 2.20(3), C7B–Sn2: 2.12(7), Se1–Sn2: 2.5455(11), Se3–Sn2: 2.7445(11), Se4–Sn2: 2.5286(11), O2–Sn2: 2.295(8), C13A–Sn3: 2.20(3), C13B–Sn3: 2.16(4), Se2–Sn3: 2.5351(11), Se3–Sn3: 2.6940(11), Se4–Sn3: 2.5339(11), O3–Sn3: 2.365(7), Cl1–Sn4: 2.454(3), Cl2–Sn4: 2.428(3), Cl3–Sn4: 2.501(3); Se1–Sn1–Se3: 92.67(3), C1–Sn1–O1: 77.8(3), C1–Sn1–Se1: 123.1(2), C1–Sn1–Se2: 120.7(2), O1–Sn1–Se3: 178.27(17), Se1–Sn2–Se3: 91.46(3), Se1–Sn2–Se4: 119.37(4), Se3–Sn2–Se4: 90.83(4), C7A–Sn2–O2: 79.6(7), C7B–Sn2–O2: 73.5(14), O2–Sn2–Se3: 177.6(2), Se2–Sn3–Se3: 92.69(3), Se2–Sn3–Se4: 112.93(4), Se3–Sn3–Se4: 91.88(4), C13A–Sn3–O3: 73.2(8), C13B–Sn3–O3: 78.7(10), O3–Sn3–Se3: 177.3(2), Sn1–Se1–Sn2: 88.53(3), Sn1–Se2–Sn3: 89.11(4), Sn1–Se3–Sn2: 81.33(3), Sn1–Se3–Sn3: 82.63(3), Sn2–Se3–Sn3: 81.84(3), Sn2–Se4–Sn3: 89.45(3).

Das  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion interagiert direkt mit dem  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Kation durch Bildung von  $\text{Sn}\cdots\text{Se}$ -Kontakten ( $\text{Se}1\cdots\text{Sn}4^b$ : 3.6972(11) Å,  $[b] = -1+x, -1+y, z$ ;  $\text{Se}2\cdots\text{Sn}4^c$ : 3.9338(12) Å,  $[c] = 1-x, 1-y, 1-z$ ). Schwache  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ - und  $\text{C-H}\cdots\text{Se}$ -Wechselwirkungen werden in allen Raumrichtungen beobachtet.

Die Bildung des formalen  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atoms im  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion in Verbindung **12** kann durch Oxidation eines organischen Liganden durch Bildung von  $\text{R}^1\text{Cl}$  gemäß folgender Reaktionsgleichung stattfinden. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ . Die Spaltung der Tetrel-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung von  $\text{R}^1\text{Cl}$  wurde bereits bei der Darstellung von  $[\text{Na}(\text{thf})_2][(\text{R}^1\text{Ge})_3(\text{GeSe})\text{Se}_5]$  diskutiert.<sup>[93]</sup>



Eine alternative Formulierung dieser Reaktionsgleichung ist die Substitution des  $\text{Cl}$ -Atoms in  $\text{R}^1\text{Cl}$  durch intermediär generierte Selenid-Ionen, welche die Bildung von  $\text{R}^1(\text{SiMe}_3)\text{Se}$  bewirken.



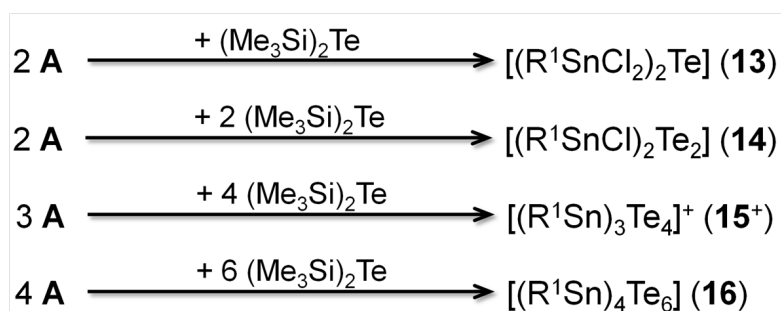
Daraus folgt Reaktionsgleichung 3.3:



Die  $\text{Sn-Se}$ -Bindungslängen sowie  $\text{Sn-Se-Sn}$ - und  $\text{Se-Sn-Se}$ -Bindungswinkel von Verbindungen **11** und **12** stimmen mit zahlreichen bekannten Verbindungen überein. Vor allem Selenidostannat-Anionen sind literaturbekannt, wohingegen kationische Zinnselenid-Komplexe nicht bekannt sind. Dies zeigt, dass die Bildung des kationischen Clusters in Verbindung **12** auf die effektive Stabilisierung durch  $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination zurückgeführt werden kann. Die in der Literatur bekannten Defekt-Heterocuban-Einheiten verfügen sowohl über ungleichmäßige  $\text{Sn-Se}$ -Distanzen zum zentralen  $\mu$ - beziehungsweise  $\mu_3$ - $\text{Se}$ -Atom, wie beispielsweise in  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NH}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ ,<sup>[173]</sup> als auch über sehr ähnliche  $\text{Sn-Se}$ -Distanzen, wie etwa in  $[\text{BMIm}]_4[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]$  ( $\text{BMIm} = 1\text{-Butyl-3-methylimidazolium}$ ).<sup>[174]</sup> Der genaue Modus der Koordination erfolgt jeweils in Abhängigkeit der Substitution und Ladung der  $[\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ -Einheiten. Die bekannten Verbindungen mit  $[\text{Sn}_3\text{Se}_4\text{Cl}]$ -Motiv —  $\{[\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]\text{Sn}\}_3\text{Se}_4\text{Cl}$ ,<sup>[72]</sup>  $[\text{Li}(\text{thf})][(\text{R}\text{Sn})(\text{HRSn})_2\text{Se}_4\text{Cl}]$  und  $[\text{Li}(\text{thf})_2]_2[(\text{R}\text{Sn})(\text{HRSn})_2\text{Se}_4\text{Cl}]_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ )<sup>[148]</sup> — besitzen stark unterschiedliche  $\text{Sn-Se}$ -Distanzen zum zentralen  $\mu$ - $\text{Se}$ -Atom.

### 3.5.3 Darstellung von Organozintellurid-Verbindungen mit Bis(trimethylsilyl)tellurid

Analog zur Darstellung der Organozinn-sulfid-Verbindungen **1**, **7**, **8** und der Organozinn-selenid-Verbindungen **9–12** konnten unter stöchiometrischer Kontrolle der Reaktion von Verbindung **A** und  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  die Organozintellurid-Verbindungen  $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{Te}]$  (**13**),  $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{Te}_2]$  (**14**) und  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{Te}_6]$  (**16**) dargestellt werden. In Lösung konnte mittels ESI(+)-Massenspektrometrie die Bildung eines  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Te}_4]^+$ -Kations (**15**<sup>+</sup>) nachgewiesen werden. In Schema 3.10 sind die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt.<sup>[175]</sup>



Schema 3.10: Darstellung der Organozintellurid-Verbindungen **13**, **14** und **16** sowie Beobachtung des Kations **15**<sup>+</sup>.

Die dargestellten Organozintelluride zeichnen sich durch eine starke bathochrome Verschiebung der Absorption in den sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums aus, sodass sie von gelb über orange zu tiefrot gefärbt sind. In Lösung findet bei Exposition von Tageslicht langsame Zersetzung statt. Aus diesem Grund wurde unter Ausschluss von externem Licht in mit Aluminiumfolie umwickelten Glasgeräten gearbeitet. Die Verbindungen sind zudem sehr empfindlich gegenüber der Exposition mit externer Feuchtigkeit und Luft. Diskrete Organozintellurid-Käfigverbindungen sind bislang unbekannt. Die geringe Stabilität der Organozintellurid-Verbindungen und die Neigung zur Bildung größerer Cluster wird bei der Darstellung von Verbindung **16** deutlich. Bei hohen Konzentrationen der Verbindung in Lösung findet langsame Zersetzung statt, sodass mit geringeren Konzentrationen gearbeitet werden muss.

Die Reaktion von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**) mit 0.25 Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in Toluol bei Raumtemperatur und anschließendes Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan führte zur Kristallisation von  $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{Te}]$  (**13**) in Form gelber Nadeln. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 10.1476(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.6472(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.1163(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77.251(5)^\circ$ ,  $\beta = 66.784(5)^\circ$ ,  $\gamma = 85.427(5)^\circ$  und  $V = 1076.54(12) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 2$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist

in Abbildung 3.22, oben, dargestellt, ausgewählte Strukturparameter im Vergleich zu Verbindungen **14** und **16** befinden sich in Tabelle 3.7. Die Kristallstruktur der Verbindung ist nicht isostrukturell zu denen von Verbindungen **7** und **9**, welche in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$  kristallisieren. Die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **13** ist dennoch analog zu den beiden bereits besprochenen Verbindungen. Die Sn–Te-Bindungslängen betragen 2.7076(5) Å (Sn1–Te1) und 2.7110(4) Å (Sn2–Te1). Der Sn–E–Sn-Winkel wird im Vergleich zu Verbindungen **7** und **9** spitzer und beträgt 95.047(15)°.

Die Reaktion von  $R^1SnCl_3$  (**A**) mit einem Moläquivalent  $(Me_3Si)_2Te$  in Toluol bei Raumtemperatur führte zur Bildung eines gelben Niederschlags. Dieser konnte in Dichlormethan gelöst werden und wurde mit *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 überschichtet, wobei sich innerhalb weniger Tage orangefarbene Kristalle von Verbindung **14** bildeten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 8.0853(8)$  Å,  $b = 12.0453(10)$  Å,  $c = 11.1735(10)$  Å,  $\beta = 104.811(7)^\circ$  und  $V = 1052.03(17)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 2$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.22, unten, dargestellt, ausgewählte Strukturparameter im Vergleich zu Verbindungen **13** und **16** befinden sich in Tabelle 3.7. Die Kristallstruktur der Verbindung ist isostrukturell zu den Kristallstrukturen von Verbindungen **8** und **10**. Die Sn1–Te1-Bindung ist mit 2.7080(5) Å um etwa 0.08 Å kürzer als die Sn1–Te1<sup>iii</sup>-Bindung mit 2.7913(5) Å ( $[iii] = -x, 1-y, 1-z$ ), welche sich in *trans*-Position zum O-Atom des bidentaten organischen Liganden befinden. Der Sn–Te–Sn-Winkel ist mit 82.429(15)° erwartungsgemäß deutlich spitzer als in Verbindung **13** und auch gegenüber den isostrukturellen Verbindungen **8** und **10** der leichteren Homologen.

Mittels ESI(+)-Massenspektrometrie konnte die Bildung eines  $[C_{18}H_{33}O_3Sn_3Te_4]^+$ -Kations (**15**<sup>+</sup>) in der Reaktionslösung der Reaktion von Verbindung **A** und  $(Me_3Si)_2Te$  (im molaren Verhältnis von 3:4) in Dichlormethanolösung nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.23). Weder die Zugabe von Alkalimetallsalzen der schwach koordinierenden Anionen  $[PF_6]^-$ ,  $[SbF_6]^-$  beziehungsweise  $[BPh_4]^-$  noch die sorgfältige Variation des stöchiometrischen Verhältnisses von Verbindung **A** und  $(Me_3Si)_2Te$  führten zur Kristallisation der entsprechenden Verbindung  $[(R^1Sn)_3Te_4Cl]$  (**v**) oder eines Derivates der Verbindung. Mittels <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektroskopie konnte kein Signal in der Reaktionslösung beobachtet werden, welches dem Kation **15**<sup>+</sup> zugeordnet werden könnte.

Die Spezies **15**<sup>+</sup> könnte — in Analogie zum  $[(R^1Sn)_3Se_4]^+$ -Cluster in Verbindung **12** — über ein Defekt-Heterocuban-artiges anorganisches Grundgerüst verfügen. Die mangelnde Kristallisationsneigung von Verbindung **v** oder einem Derivat der Verbindung



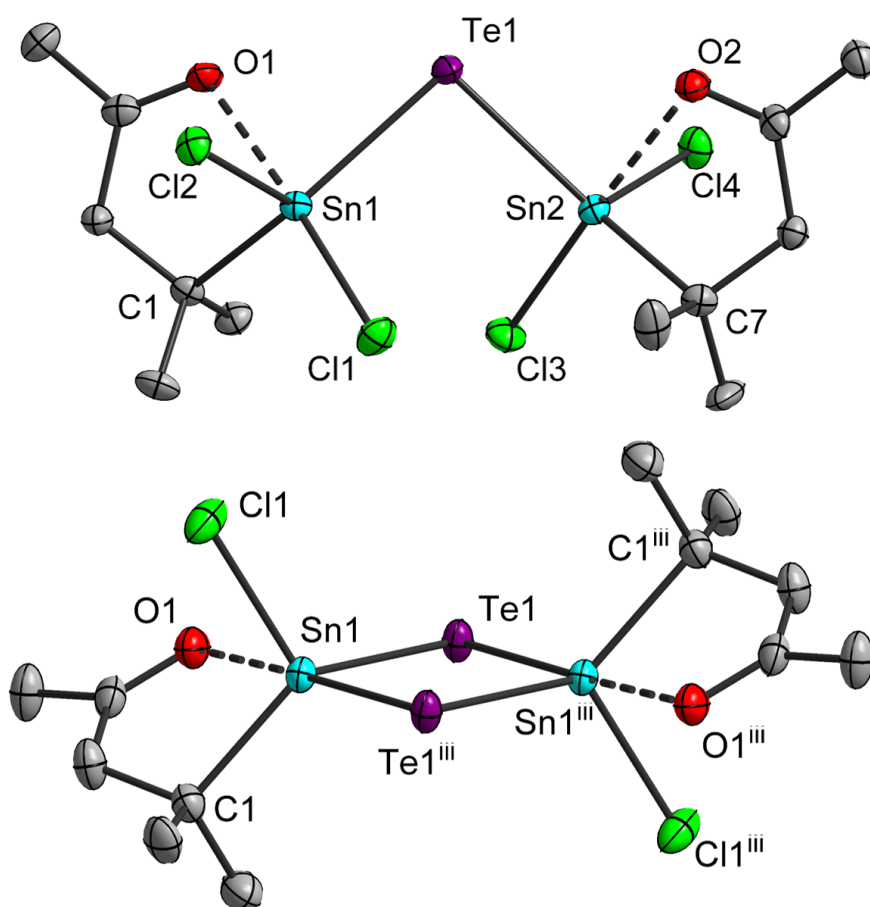


Abbildung 3.22: Molekülstrukturen von Verbindungen **13** (oben) und **14** (unten) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **13**: C1–Sn1: 2.186(5), Sn1–Te1: 2.7076(5), Cl1–Sn1: 2.4175(14), Cl2–Sn1: 2.3845(13), O1–Sn1: 2.440(4), C7–Sn2: 2.190(5), Sn2–Te1: 2.7110(4), Cl3–Sn2: 2.4129(12), Cl4–Sn2: 2.3832(15), O2–Sn2: 2.463(4); Sn1–Te1–Sn2: 95.047(15), C1–Sn1–O1: 75.40(16), Cl1–Sn1–O1: 176.34(10), C1–Sn1–Te1: 141.43(15), C7–Sn2–O2: 75.11(16), Cl3–Sn2–O2: 177.01(9), C7–Sn2–Te1: 140.02(15).

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **14**: C1–Sn1: 2.180(5), Sn1–Te1: 2.7080(5), Sn1–Te1<sup>iii</sup>: 2.7913(5), Cl1–Sn1: 2.3883(14), O1–Sn1: 2.596(6); Sn1–Te1–Sn1<sup>iii</sup>: 82.429(15), Te1–Sn1–Te1<sup>iii</sup>: 97.571(15), C1–Sn1–O1: 72.49(18), Te1–Sn1–O1<sup>iii</sup>: 176.84(10), C1–Sn1–Te1: 124.72(14); [<sup>iii</sup>] = –x, 1–y, 1–z.

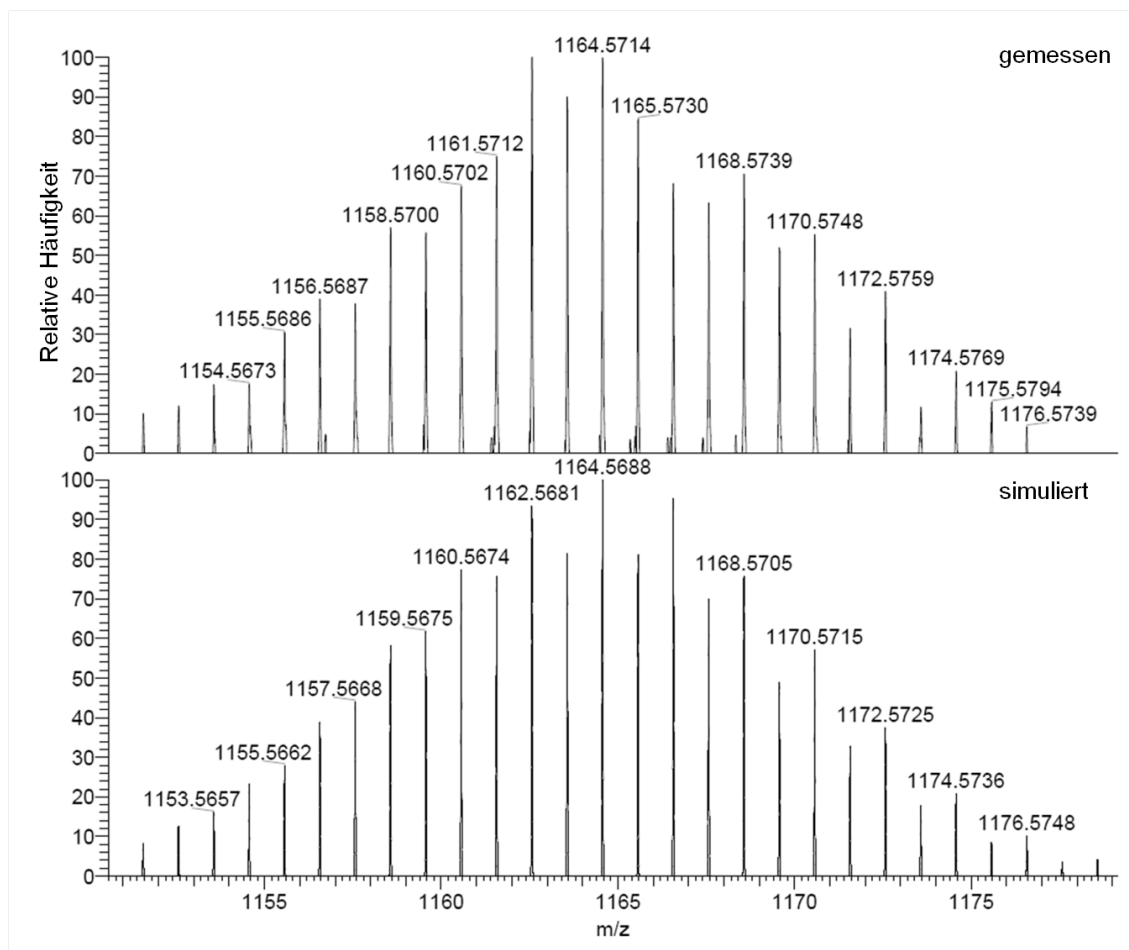


Abbildung 3.23: Hochauflösung des  $[15^+]$ -Peaks ( $[C_{18}H_{33}O_3Sn_3Te_4]^+$ ) im ESI(+)-Massenspektrum der Reaktionslösung von Verbindung **A** und  $(Me_3Si)_3Te$  (3:4) in Dichlormethan mit Simulation.

verhinderte deren Isolierung und weitere (strukturchemische) Charakterisierung. Bei der sorgfältigen Variation des stöchiometrischen Verhältnisses von Verbindung **A** zu  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in verschiedenen Lösungsmitteln wurden entweder Kristalle von Verbindung **14** oder Verbindung **16** gebildet.

Dunkelrote Kristalle des Organozinnesquitellurid-Clusters  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{Te}_6]$  (**16**) wurden durch Reaktion von 1.0 Moläquivalenten von Verbindung **A** und 1.5 Moläquivalenten  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  in Dichlormethan und anschließendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Pentan erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 11.8919(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.2562(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.2290(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.284(3)^\circ$  und  $V = 2083.78(13) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 2$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.24, oben, dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter im Vergleich zu Verbindungen **13** und **14** befinden sich in Tabelle 3.7. Es liegt ein Doppeldeckerartiges  $[\text{Sn}_4\text{Te}_6]$ -Grundgerüst vor. Zwei  $\{[(\text{R}^1\text{Sn})(\mu\text{-Te})_2](\mu\text{-Te})\}$ -Einheiten umgeben ein Inversionszentrum in Mittelpunkt des Clusters. Beide Sn-Atome innerhalb der asymmetrischen Einheit besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung, in denen die axialen Positionen durch jeweils ein O-Atom und ein Te-Atom besetzt werden (O1–Sn1–Te2:  $162.56(12)^\circ$ , O2–Sn2–Te1:  $158.44(13)^\circ$ , siehe Abbildung 3.24, unten links). Die  $[\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ -Ringe sind nahezu planar ( $\Sigma = 359.1^\circ$ ) und können als Fragment von Verbindung **14** aufgefasst werden, welches über ähnliche Strukturparameter des anorganischen Kerns verfügt. Durch den *trans*-Einfluss der O-Substituenten sind die Sn1–Te2- und Sn2–Te1-Bindungslängen mit  $2.7915(7) \text{ \AA}$  und  $2.7778(7) \text{ \AA}$  um etwa  $0.06 \text{ \AA}$  länger als die Sn1–Te1- und Sn2–Te2-Bindungen mit  $2.7324(7) \text{ \AA}$  und  $2.7168(7) \text{ \AA}$  innerhalb des  $[\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ -Rings. Die Sn1–Te3- sowie Sn1–Te3<sup>iv</sup>-Bindungslängen liegen mit  $2.7541(7) \text{ \AA}$  und  $2.7581(7) \text{ \AA}$  zwischen diesen Werten ( $[iv] = 1-x, 1-y, -z$ ). Die Sn–Te–Sn-Winkel innerhalb des  $[\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ -Rings sind mit  $84.389(19)^\circ$  (Sn1–Te1–Sn2) und  $84.418(19)^\circ$  (Sn1–Te2–Sn2) wesentlich spitzer als zwischen den Ringen mit  $100.11(2)^\circ$  (Sn1–Te3–Sn2<sup>iv</sup>). Die organischen Substituenten werden von den Atomen Te3 beziehungsweise Te3<sup>iv</sup> aus der Ebene des  $[\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ -Rings gedrängt. Dies geht im Vergleich zu Verbindung **14** mit einer Vergrößerung der Sn $\cdots$ O-Distanzen (Sn1 $\cdots$ O1:  $2.645(5) \text{ \AA}$ , Sn2 $\cdots$ O2:  $2.788(6) \text{ \AA}$ ) und spitzeren C–Sn–O-Winkeln (C1–Sn1–O1:  $70.8(2)^\circ$ , C7–Sn2–O2:  $68.5(2)^\circ$ ) einher. Ein raumfüllendes Modell von Verbindung **16** in Abbildung 3.24, unten rechts, zeigt, dass die Sn-Atome weiterhin durch die bidentaten organischen Liganden sterisch abgeschirmt bleiben.

Verbindung **16** ist isostrukturell zum homologen Organozinnsulfid-Komplex. Erwartungsgemäß sind im hier diskutierten Fall die Sn–E-Bindungen länger und die Sn–E–

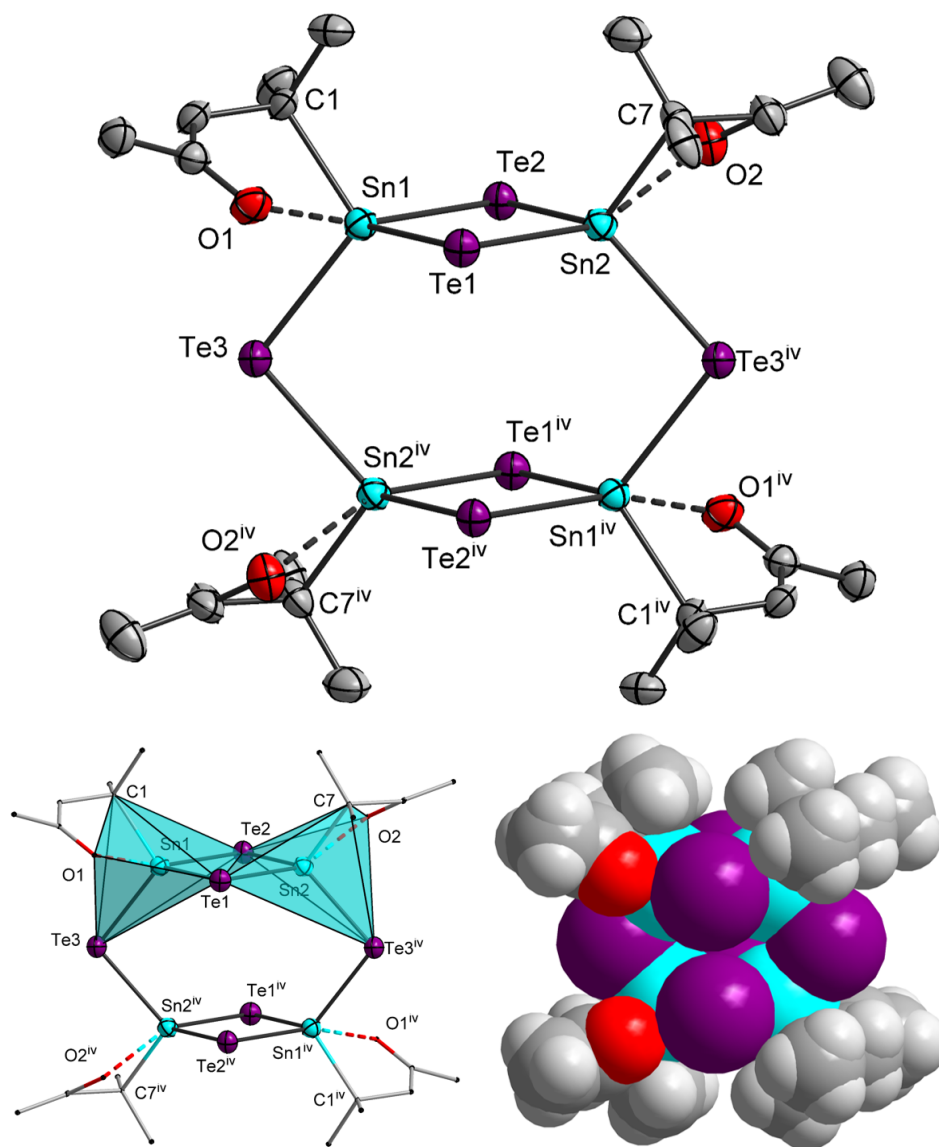


Abbildung 3.24: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **16** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Unten: Koordinationsumgebung um Sn1 und Sn2 (links, C- und O-Atome der organischen Liganden sind als Stäbe dargestellt) und raumfüllendes Modell von Verbindung **16** (rechts).

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.207(7), Sn1–Te1: 2.7324(7), Sn1–Te2: 2.7915(7), Sn1–Te3: 2.7541(7), O1–Sn1: 2.645(5), C7–Sn2: 2.203(7), Sn2–Te1: 2.7778(7), Sn2–Te2: 2.7168(7), Sn2–Te3<sup>iv</sup>: 2.7581(7), O2–Sn2: 2.788(6); Te1–Sn1–Te2: 95.26(2), Te1–Sn1–Te3: 118.78(2), Te2–Sn1–Te3: 110.51(2), C1–Sn1–O1: 70.8(2), O1–Sn1–Te2: 162.56(12), Te1–Sn2–Te2: 95.93(2), Te1–Sn2–Te3<sup>iv</sup>: 113.55(2), Te2–Sn2–Te3<sup>iv</sup>: 118.82(2), C7–Sn2–O2: 68.5(2), O2–Sn2–Te1: 158.44(13), Sn1–Te1–Sn2: 84.389(19), Sn1–Te2–Sn2: 84.418(19), Sn1–Te3–Sn2<sup>iv</sup>: 100.11(2); [<sup>iv</sup>] = 1–x, 1–y, –z.

Tabelle 3.7: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **13**, **14** und **16**.

	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>16</b>
C–Sn	2.186(5)–2.190(5)	2.180(5)	2.203(7)–2.207(7)
Sn–Te	2.7076(5)–2.7110(4)	2.7080(5)–2.7913(5)	2.7168(7)–2.7915(7)
Sn···O	2.440(4)–2.463(4)	2.596(6)	2.645(5)–2.788(6)
Sn–Te–Sn	95.047(15)	82.429(15)	84.389(19)–100.11(2)
C–Sn–O	75.11(16)–75.40(16)	72.49(18)	68.5(2)–70.8(2)
Te–Sn–Te	-	97.571(15)	95.26(2)–118.82(2)

Sn-Winkel spitzer ( $E = S, Te$ ). Eine detaillierte Diskussion der Strukturparameter der homologen Verbindungen erfolgt im nächsten Kapitel.

Innerhalb des Kristallgitters verfügen Verbindungen **13**, **14** und **16** über schwache C–H···O-, C–H···Cl- sowie C–H···Te-Wechselwirkungen. Es existieren keine signifikanten intermolekularen Kontakte zwischen Sn- und Te-Atomen.

Die beobachteten Sn–Te-Einfachbindungslängen, Te–Sn–Te- und Sn–Te–Sn-Bindungswinkel liegen im Bereich der bekannten Organozinn-telluride [(R<sub>4</sub>Sn)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>] (Sn–Te: 2.7696(3)–2.7830(4) Å, Te–Sn–Te: 91.69(1)°, Sn–Te–Sn: 88.31(1)°)<sup>[67]</sup> [(R<sup>II</sup>Sn)<sub>2</sub>Te] (Sn–Te: 2.8218(7)–2.8334(8) Å, Sn–Te–Sn: 95.32(2)°), [(R<sup>IV</sup>Sn)(R<sup>II</sup>Sn)Te] (Sn–Te: 2.7270(3)–2.8974(3) Å, Sn–Te–Sn: 95.95(1)°; R = (2,6-Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),<sup>[69]</sup> [(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>Te<sub>6</sub>] (Sn–Te: 2.726(2)–2.740(2) Å, Sn–Te–Sn: 96.69(7)–98.08(8)°, Te–Sn–Te: 110.92(8)–112.11(8)°)<sup>[176]</sup> und dem Polyanion  ${}^1_{\infty}\{[(CH_2CH_2COO)Sn]_2Te_3^{2-}\}$  (Sn–Te: 2.7273(10)–2.8252(11) Å, Sn–Te–Sn: 84.43(4)–98.20(3)°, Te–Sn–Te: 95.57(4)–111.56(4)°).<sup>[84]</sup>

Die gefundenen Sn–Te-Einfachbindungslängen sind ebenfalls ähnlich zu den verbrückenden Sn–μ-Te-Bindungslängen im rein anorganischen [Sn<sub>4</sub>Te<sub>10</sub>]<sup>4-</sup>-Anion mit 2.7416(9)–2.7590(9) Å. Die Sn–Te-Bindungslängen zu den terminalen Te-Atomen sind mit 2.6325(9)–2.6506(8) Å deutlich kürzer.<sup>[177]</sup>

<sup>119</sup>Sn- und <sup>125</sup>Te-NMR-spektroskopische Experimente erlauben die Untersuchung des Kerns der Organozinn-tellurid-Cluster **13**, **14** und **16** in Lösung. Verbindungen **13** und **14** zeigen in Lösung scharfe Signale. Die verminderte Löslichkeit sowie potentielle dynamische Prozesse in Lösung führen für Verbindung **16** zu einer Verbreiterung der Signale unter Verlust der Feinaufspaltung.

Die sukzessive Bildung von Sn–Te-Bindungen in den drei untersuchten Verbindungen führt im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum in den verwendeten Lösungsmitteln CDCl<sub>3</sub> und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

bei Raumtemperatur zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung (**13**:  $\delta = -272$  ppm, **14**:  $\delta = -546$  ppm, **16**:  $\delta = -577$  ppm). Die beobachteten  $^2J_{117\text{Sn}-119\text{Sn}}$ -Kopplungen (**13**:  $J = 387$  Hz, **14**:  $J = 165$  Hz) sowie  $^1J_{119\text{Sn}-125\text{Te}}$ -Kopplungen (**13**:  $J = 4.72$  kHz, **14**:  $J = 2.64$  kHz) spiegeln die verschiedene Molekülstruktur der Verbindungen wider. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum wird eine Verschiebung zu niedrigerem Feld beobachtet (**13**:  $\delta = -287$  ppm, **14**:  $\delta = 212$  ppm). Die bestimmten Werte sind in guter Übereinstimmung zu Organozinn-tellurid-Verbindungen mit ähnlichen Strukturmotiven.<sup>[178]</sup>

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Verbindungen **13**, **14** und **16** zeigen das erwartete Verhalten der organischen Liganden in Lösung.

#### 3.5.4 Vergleich von Strukturparametern und Eigenschaften der Organozinnchalkogenid-Verbindungen

Die systematische Untersuchungen zur Bildung der Organozinnchalkogenide der allgemeinen Zusammensetzung  $[(\text{R}^1\text{SnCl}_x)_y\text{E}_z]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) in den vorangegangenen Kapiteln ermöglicht, den Einfluss der zunehmenden Knüpfung von Sn–E-Bindungen und der Chalkogenatome auf strukturelle sowie makroskopische Eigenschaften der Verbindungen zu untersuchen. Im Rahmen dieses Kapitels werden zunächst strukturelle Aspekte untersucht, bevor die natürlichen Ladungen mittels *natural population analysis* (NPA)<sup>7</sup> der optimierten DFT-Wellenfunktionen ausgewählter Verbindungen betrachtet werden. Abschließend erfolgt die Diskussion der thermischen Eigenschaften und den Trends der optischen Absorption der Verbindungen.

Erwartungsgemäß wird die Sn–E-Bindungslänge in der homologen Reihe der Chalkogenatome  $\text{E} = \text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$  größer und der Sn–E–Sn-Bindungswinkel nimmt ab. Die Größe der Cluster besitzt nur einen untergeordneten Einfluss auf die Länge der Sn–E-Bindungen. Deutlicher äußert sich der Einfluss der Größe der Cluster und des Chalkogenatoms an den Strukturparametern der Bindung der Sn-Atome zu den bidentaten organischen  $\text{R}^1$ -Substituenten. Während die C–Sn-Bindungen nur geringfügig zu größeren Clustern und schwereren Chalkogenhomologen hin länger werden, ist die Verlängerung der Sn $\cdots$ O-Distanzen weitaus stärker ausgeprägt, aufgrund des zunehmenden *trans*-Effektes der Chalkogenatome. Dieser Trend spiegelt sich folgerichtig in der Verringerung des C–Sn–O-Winkels wider.

Am Beispiel der Organozinn-sesquichalkogenid-Verbindungen mit Doppeldecker-Topologie  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{E}_6]$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) werden die natürlichen Ladungen der Sn- und E Atome

<sup>7</sup>Im Rahmen dieser Berechnungen wurde wiederum das B3LYP-Hybridfunktional verwendet.

Tabelle 3.8: Ergebnisse der NPA (*natural population analysis*) ausgewählter Atome der homologen Organozinn-sesquichalkogenid-Verbindungen  $[(R^1Sn)_4E_6]$  ( $E = S, Se, Te$ ) in Elementarladungen für ausgewählte Atome.

	$[(R^1Sn)_4S_6]$	$[(R^1Sn)_4Se_6]$	$[(R^1Sn)_4Te_6]$
Sn	+1.44	+1.24	+0.92
$[Sn-(\mu-E)]_2$	-0.73	-0.59	-0.35
$(\mu-E)[Sn_2E_2]_2$	-0.81	-0.68	-0.47

diskutiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Die formalen  $Sn^{IV}$ -Atome besitzen in Richtung der schwereren Chalkogenhomologen eine zunehmend geringere positive Ladung von +1.44 ( $E = S$ ), +1.24 ( $E = Se$ ) zu +0.92 ( $E = Te$ ). Dies korrespondiert mit der zunehmend geringeren negativen Ladung der Chalkogenatome entsprechend ihrer Elektronegativität. Die negative Ladung der Chalkogenatome in den  $[Sn_2E_2]$ -Vierringen wird durch die  $O \rightarrow Sn$ -Wechselwirkung besser stabilisiert als die negative Ladung der die Vierringe verbrückenden Chalkogenatome.

Das thermische Verhalten der Organozinnchalkogenid-Verbindungen wurde simultan mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Sämtliche untersuchte Verbindungen zersetzen sich in endothermen Prozessen unter Verlust der organischen Substituenten. Die Zersetzung begann im Fall von Verbindung **1** bei etwa 165 °C. Verbindung **11** zersetzte sich bereits bei 138 °C. Die Organozinn-tellurid-Verbindungen zersetzen sich bei 145 °C (**13**) und 134 °C (**14** und **16**, siehe Abbildung 3.25, oben). Die Zersetzungstemperatur nimmt zu schwereren Homologen hin leicht ab. Die Größe der Verbindungen besitzt anscheinend keinen entscheidenden Einfluss auf die Zersetzungstemperatur. Die Zersetzungstemperatur wird stattdessen maßgeblich vom organischen Substituenten beeinflusst, was der Vergleich zu Verbindung **5** zeigt, welche bis etwa 250 °C stabil ist (siehe Abbildung 3.11 auf Seite 42). Die Zersetzung der Organozinn-tellurid-Verbindungen **13**, **14** und **16** im TGA-Experiment ist in Abbildung 3.25, unten, dargestellt. Nach Abstraktion der organischen Substituenten verbleibt die anorganische Komponente, welche sich langsam sublimiert. In einem ersten Schritt könnte  $SnCl_2$  oder  $SnCl_4$  sublimieren, bevor Zinnchalkogenid-Verbindungen sublimieren.

Bei der Darstellung der Organozinn-tellurid-Verbindungen fällt sofort die Farbigkeit der Verbindungen auf. Die Farbe der Kristalle von Verbindungen **13**, **14** und **16** verändert sich von gelb zu rot. Im Festkörper-UV/VIS-Experiment wurde der Beginn der Absorption entsprechend bei Energien von 2.6 eV (**13**), 2.1 eV (**14**) und 1.6 eV (**16**)

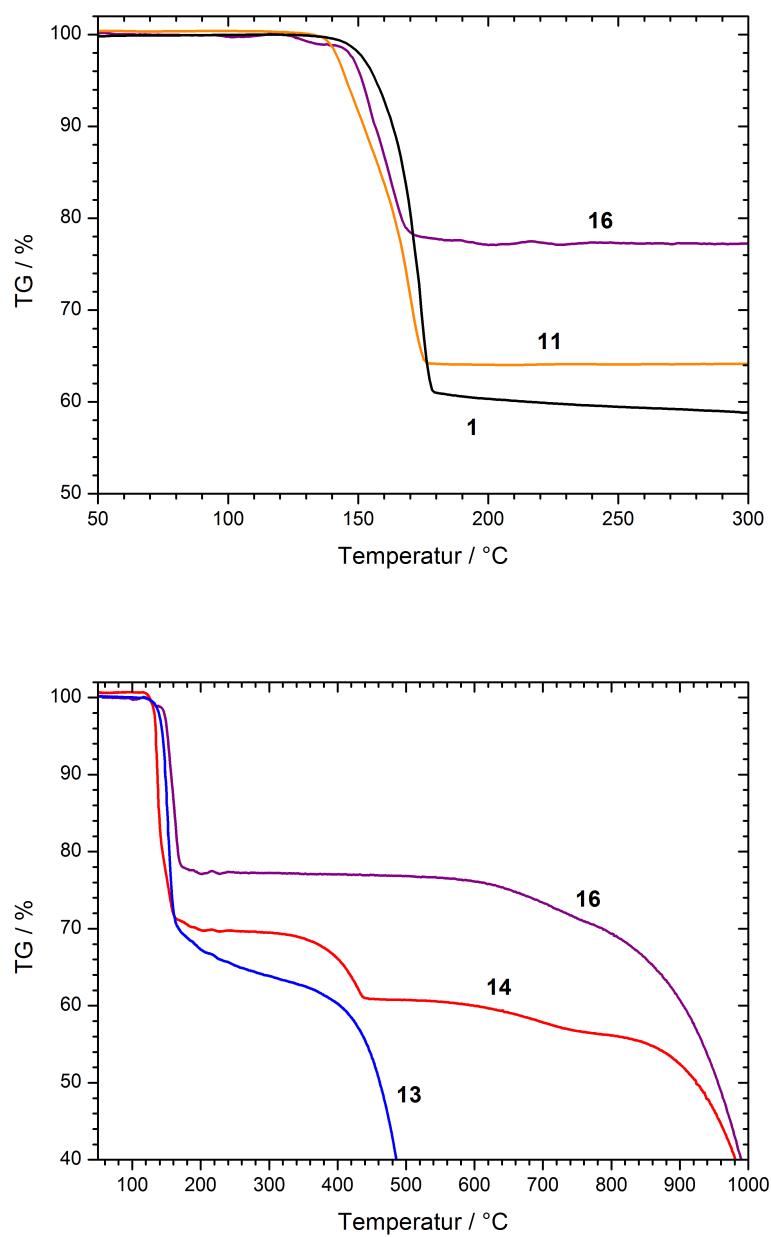


Abbildung 3.25: Oben: Thermogravimetrische Analysen von Verbindungen **1** (schwarz), **11** (orange) und **16** (violett).  
Unten: Thermogravimetrische Analysen von Verbindungen **13** (blau), **14** (rot) und **16** (violett).



bestimmt. Der große Einfluss des Chalkogenatoms auf die optischen Absorptionseigenschaften der Verbindungen kann durch Berechnungen der gerinsten Singulett- und Triplett-Anregungsenergien mittels zeitabhängiger DFT-Methoden (TD-DFT, engl.: *time dependent* DFT) untersucht werden. In Abbildung 3.26 sind die Ergebnisse dieser Berechnungen dargestellt. Die berechneten Singulett- und Triplett-Anregungsenergien werden mit schwereren Homologen und ansteigender Clustergröße geringer und stimmen in guter Näherung mit den experimentell ermittelten Daten überein. Die Singulett- und Triplett-Anregungsenergien zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Die Singulett-Anregungsenergien sind um etwa 0.3 eV zu höheren Energien verschoben, da bei dieser Anregung keine Austauschenergie gewonnen wird. Die geringeren Anregungsenergien können auf das ansteigende Energieniveau der HOMOs (engl.: *highest occupied molecular orbital*) zurückgeführt werden, welche den der p-artigen Atomorbitalen der Chalkogenatome entsprechen. Die Elektronen werden in die energetisch tiefliegende antibindende Orbitale der Organozinn-Einheiten angeregt, welche in den verschiedenen Verbindungen jeweils ein ähnliches Energieniveau besitzen.

Die geringen berechneten Singulett- und Triplett-Absorptionsenergien im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums stehen im Einklang mit der beobachteten Zersetzung der Organozinn-telluride in Lösung bei Bestrahlung mit Tageslicht.

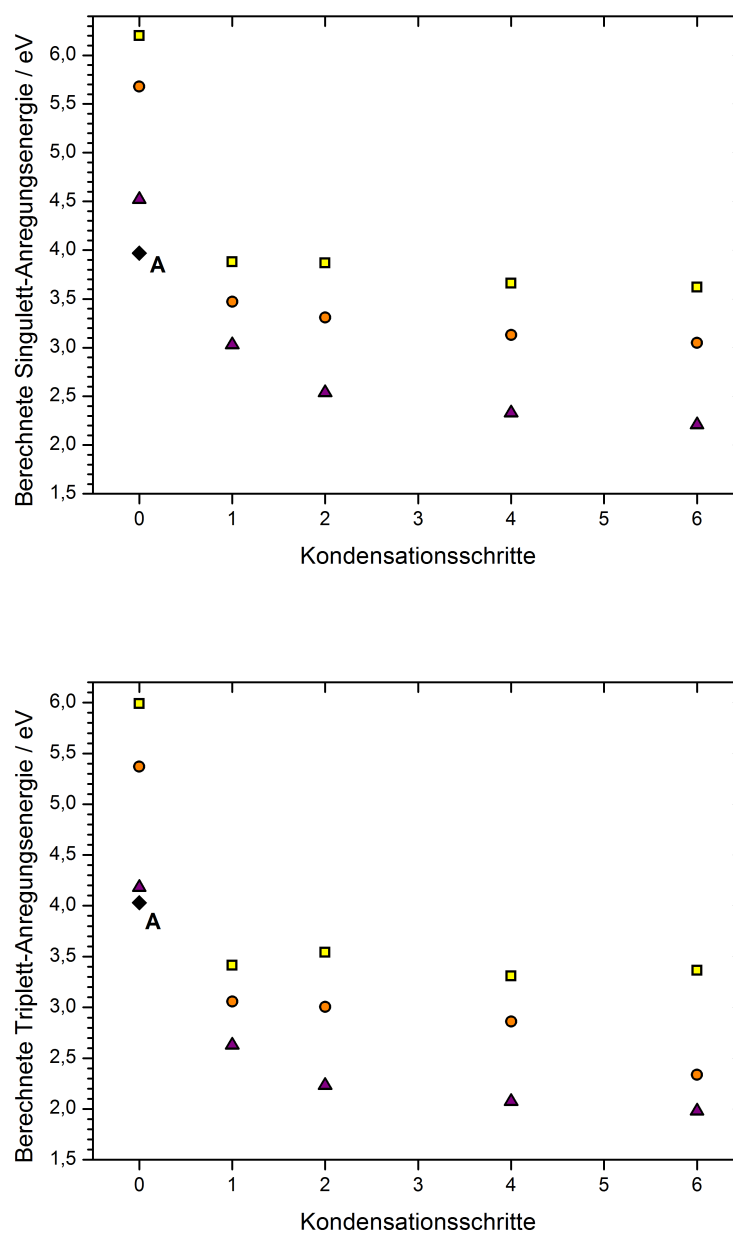


Abbildung 3.26: Berechnete Singulett- (oben) und Triplet-Anregungsenergien (unten) von Organozinnchalkogenid-Verbindungen  $[(R^1SnCl_x)_yE_z]$  und **A**.  
 E = S (gelbe Quadrate), E = Se (orangefarbene Kreise), E = Te (violette Dreiecke), **A** (schwarzes Quadrat).

## 3.6 Exkurs: Die Kristallstrukturen der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide

Bis(trimethylsilyl)sulfid wurde erstmals im Jahr 1950 dargestellt.<sup>[179,180]</sup> Die Darstellung von Bis(trimethylsilyl)selenid<sup>[181,182]</sup> und Bis(trimethylsilyl)tellurid<sup>[183]</sup> folgte in den 1960er Jahren. Von Beginn an richtete sich der Fokus des wissenschaftlichen Interesses auf Struktur und Reaktivität der neu gewonnenen Verbindungen. Schwingungsspektroskopie,<sup>[184,185]</sup> Kraftkonstantenberechnungen<sup>[186]</sup> und auch NMR-Experimente<sup>[187]</sup> ließen auf die molekulare Gestalt der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide schließen.

In der modernen Chemie sind die Bis(trimethylsilyl)chalkogenide sowohl in der organischen<sup>[188,189]</sup> als auch in der anorganischen Chemie, zur Synthese von Metallchalkogenid-Clustern<sup>[144,190]</sup> und Nanopartikeln,<sup>[191,192,193]</sup> bekannte Synthone. Sie werden beispielsweise in Atomlagenabscheidungsprozessen eingesetzt.<sup>[194,195]</sup> Eine präzise strukturelle Charakterisierung der flüchtigen Stoffe wurde allerdings bisher, trotz ihrer vielfältigen Verwendung, nur für Hexamethyldisiloxan  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  mittels Elektronen-<sup>[196]</sup> und Röntgenbeugung<sup>[197]</sup> durchgeführt. Über die strukturelle Charakterisierung der schwereren Homologen durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wird im Folgenden berichtet.

Bis(trimethylsilyl)sulfid  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}, \mathbf{G})$  wurde nach literaturbekannter Vorschrift von JEUNG-HO SO und PHILIP BOUDJOUK dargestellt.<sup>[198]</sup> Bei dieser Vorschrift wird in THF durch Katalyse von Naphthalin *in situ* aus Natrium und Schwefel Natriumsulfid gebildet, welches in einer Kondensationsreaktion mit Trimethylsilylchlorid das Produkt ergibt, das nach Destillation rein erhalten wird. Die Synthese von Bis(trimethylsilyl)selenid  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}, \mathbf{H})$  und Bis(trimethylsilyl)tellurid  $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}, \mathbf{J})$  kann auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen erfolgte die Darstellung nach einer Abwandlung der literaturbekannten Vorschrift von MAX SCHMIDT und HEINZ RUF.<sup>[181]</sup> Hier wird zunächst in flüssigem Ammoniak aus den Elementen das entsprechende Natriumchalkogenid gebildet, welches isoliert und anschließend in THF suspendiert wird, um dort mit Trimethylsilylchlorid zum Produkt zu reagieren, das ebenfalls nach Destillation rein erhalten wird. Zum anderen gelingt die *in situ*-Darstellung von Natriumselenid und Natriumtellurid durch Katalyse von Naphthalin in THF nach der Vorschrift von JEUNG-HO SO und PHILIP BOUDJOUK ebenfalls. Die Ausbeuten beider Methoden sind vergleichbar. Die Zielverbindungen sind bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeiten, die an Luft unter Bildung der Polychalkogenide und schließlich der elementaren Chalkogene allmählich oxidativ zersetzt werden. Insbesondere Bis(trimethylsilyl)tellurid zersetzt sich an Luft

Tabelle 3.9: Zellparameter von Verbindungen **G**, **H** und **J** (Zellachsen  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , monokliner Zellwinkel  $\beta$  und Zellvolumen  $V$ ). Alle Verbindungen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ .

	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> S ( <b>G</b> )	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Se ( <b>H</b> )	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Te ( <b>J</b> )
$a$ / Å	18.407(4)	9.1640(16)	9.508(5)
$b$ / Å	5.7619(7)	11.007(2)	11.183(6)
$c$ / Å	11.610(2)	11.651(2)	11.703(10)
$\beta$ / °	113.848(15)	102.588(15)	103.94(5)
$V$ / Å <sup>3</sup>	1126.2(4)	1147.0(3)	1207.7(14)

Tabelle 3.10: Ausgewählte Strukturparameter in Å oder ° von Verbindungen **G**, **H** und **J** (E = S (**G**), Se (**H**), Te (**J**)).

	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> S ( <b>G</b> )	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Se ( <b>H</b> )	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Te ( <b>J</b> )
Si1–E1	2.152(2)	2.295(2)	2.5181(12)
Si1–C1	1.876(7)	1.859(7)	1.858(3)
Si1–C2	1.856(6)	1.870(6)	1.867(3)
Si1–C3	1.864(7)	1.859(7)	1.868(4)
Si1...Si1 <sup><i>i</i></sup>	3.493(3)	3.623(4)	3.884(2)
C1...C2 <sup><i>i</i></sup>	3.683(10)	3.900(10)	4.001(5)
Si1–E1–Si1 <sup><i>i</i></sup>	108.53(13)	104.27(10)	100.92(6)

mit  $[i] = 1-x, y, 0.5-z$  (**G**);  $[ii] = 1-x, y, 1.5-z$  (**H**);  $[iii] = -x, y, 0.5-z$  (**J**).

schnell. In abgeschmolzenen Glasampullen sind jedoch alle Verbindungen über einen langen Zeitraum lagerbar und gegenüber Licht stabil.

Einkristalle der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide wurden durch langsames Abkühlen der Verbindungen erhalten. Im Falle des Bis(trimethylsilyl)sulfids wurde die Verbindung direkt auf dem Goniometerkopf in einer abgeschmolzenen Glaskapillare durch langsames Abkühlen kristallisiert. Die beiden schwereren Homologen konnten durch langsames Abkühlen auf eine Temperatur von 233 K in einkristalliner Form erhalten werden. Sie wurden unverzüglich in ein Bad flüssigen Stickstoffs bei einer Temperatur von 77 K überführt, in dem sie stabil gegenüber Zersetzung waren, und unter dem Lichtmikroskop präpariert. Der schnelle Transfer der Kristalle auf den gekühlten Goniometerkopf des Diffraktometers ermöglichte das Röntgenbeugungsexperiment.

Sowohl Bis(trimethylsilyl)sulfid (**G**), Bis(trimethylsilyl)selenid (**H**) als auch Bis(trimethylsilyl)tellurid (**J**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ .

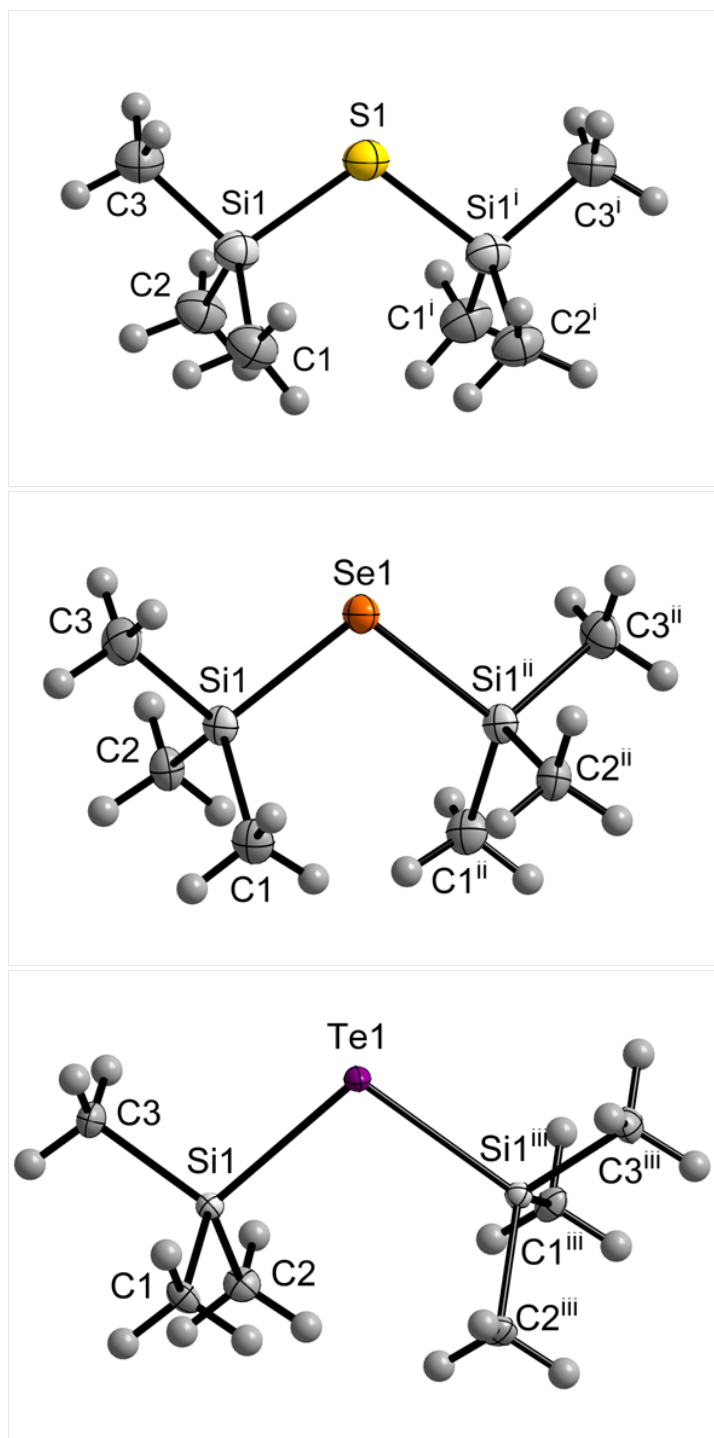


Abbildung 3.27: Molekülstruktur von Verbindungen **G** (oben), **H** (Mitte) und **J** (unten) im Kristall, Ellipsoide entsprechen 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Wasserstoffatome werden als isotrope graue Sphären dargestellt;  $[i] = 1-x, y, 0.5-z$ ;  $[ii] = 1-x, y, 1.5-z$ ;  $[iii] = -x, y, 0.5-z$ .

Die Zellparameter der Verbindungen sind in Tabelle 3.9 aufgelistet. Die Molekülstruktur der Verbindungen im Kristall ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Eine Hälfte der Moleküle befindet sich jeweils in der asymmetrischen Einheit. Die andere Hälfte wird durch eine  $C_2$ -Achse generiert, welche durch das zentrale Chalkogenatom führt. Das Zellvolumen nimmt zu den schwereren Homologen hin erwartungsgemäß zu (**G**: 1126.2(4) Å<sup>3</sup>, **H**: 1147.0(3) Å<sup>3</sup>, **J**: 1207.7(14) Å<sup>3</sup>). Die Si–E-Bindungslänge steigt an (**G**: 2.152(2) Å, **H**: 2.295(2) Å, **J**: 2.5181(12) Å), während der Si–E–Si-Winkel spitzer wird (**G**: 108.53(13)°, **H**: 104.27(10)°, **J**: 100.92(6)°). Die Si–C-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.856(6) Å bis 1.876(7) Å. Ausgewählte Strukturparameter von Verbindungen **G**, **H** und **J** sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst.

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O besitzt eine Si–O-Bindungslänge von 1.626(2) Å und aufgrund ausgeprägter negativer Hyperkonjugation einen typischen Si–O–Si-Winkel von 148.78(15)°. [197] Die Differenz der Strukturparameter vom Siloxan zu den schwereren Homologen ist damit stark ausgeprägt und ein Sprung zwischen Sauerstoff in der zweiten Periode und Schwefel in der dritten Periode ist ersichtlich. Die Si–E-Bindungslänge nimmt von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O zu (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S um 0.53 Å zu und der Si–E–Si-Winkel verkleinert sich um etwa 40°. Die Si–E-Bindungslängen stimmen mit vergleichbaren Verbindungen überein. Die beobachteten Si–E–Si-Winkel in Verbindungen **G**, **H** und **J** gleichen zu den schwereren Homologen hin immer mehr dem E–E–E-Winkel in den Elementstrukturen der jeweiligen Chalkogene (beispielsweise in α-S: 103°, [199] rotes α-Se: 105°, [200] beziehungsweise graues α-Se: 103.1(2)°, [201] oder Te: 103.2(1)°, [202]). Die Si–E–Si-Winkel sind ähnlich zu den bekannten Kristallstrukturen der Bis(triphenylsilyl)chalkogenide (Ph<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (Si–S–Si: 108.7(1)°) [203] beziehungsweise (Ph<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se (Si–Se–Si: 111.56(3)° und 109.45(3)°), [204] besser allerdings zu vergleichen mit den bekannten Bis(*tert*-butyldimethylsilyl)chalkogeniden (*tert*-BuMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Se (Si–Se–Si: 105.34(3)°) [205] und (*tert*-BuMe<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>Te (Si–Te–Si: 101.51(6)°). [194] Gegenüber Chalkogeniden mit sterisch weniger anspruchsvollen Resten, wie den Disilylchalkogeniden (H<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (Si–S–Si: 98.4(1)°) [206,207] und (H<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se (Si–Se–Si: 95.7(4)°), [207] fällt auf, dass der Si–E–Si-Winkel flacher wird. Am deutlichsten wird dies beim Vergleich mit den Hydrogenchalkogeniden H<sub>2</sub>S (H–S–H: 92.1°), H<sub>2</sub>Se (H–Se–H: 90.6°) und H<sub>2</sub>Te (H–Te–H: 90.3°). [208] Abgesehen davon bewirkt die Verlängerung der Si–E-Bindung in der Reihenfolge S→Se→Te für E eine Verringerung der sterischen Abstoßung der Trimethylsilylsubstituenten und somit einen zunehmend spitzen Si–E–Si-Winkel.

### 3.6 Exkurs: Die Kristallstrukturen der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide

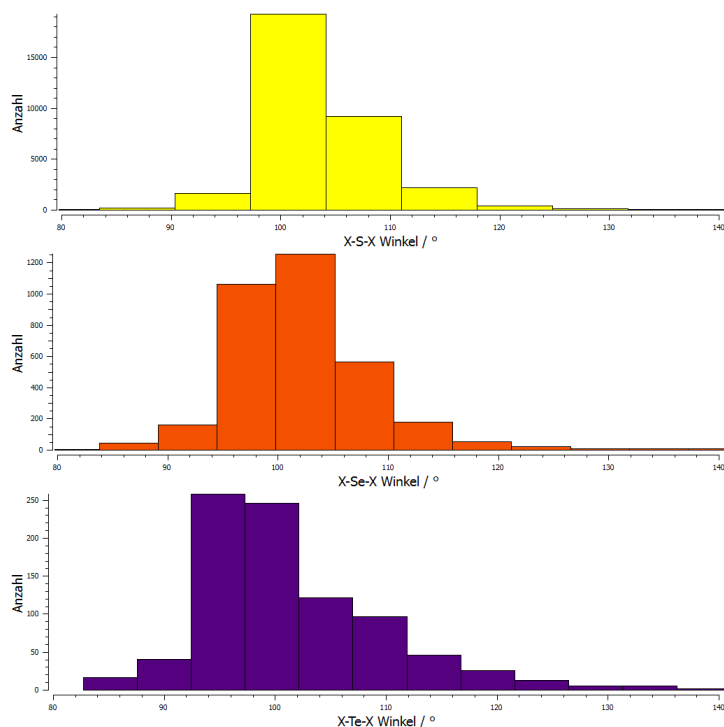


Abbildung 3.28: Histogramme aller acyclischen Element–E–Element-Winkel innerhalb des CCDC (E = S (oben), Se (Mitte), Te (unten)).

Eine statistische Auswertung aller acyclischen Element–E–Element-Winkel (E = S, Se, Te), die innerhalb des *Cambridge Crystallographic Data Centre*<sup>[209]</sup> verzeichnet sind,<sup>8</sup> liefert weitere Beispiele mit demselben Trend und ergibt für den Element–E–Element-Winkel einen arithmetisches Mittelwert für E = S von 103.8°, für E = Se von 102.4° und für E = Te von 103.0°. Die Betrachtung des Medians ergibt leicht andere Werte, da die Varianz der Verteilung sowie ihre Asymmetrie mit schwereren Homologen zunimmt. Der Median beträgt für E = S von 103.0°, für E = Se von 101.1° und für E = Te von 99.7°. Während dementsprechend bei Schwefel der durchschnittliche Element–E–Element-Winkel noch um etwa 4.7° spitzer ist als der Si–E–Si-Winkel in Verbindung **G** (E = S), gleichen sich die Winkel im Falle der statistischen Auswertung für E = Te und Verbindung **J** bis auf 2.1° an. Die statistische Auswertung für E = S, Se und Te wird in Abbildung 3.28 in Form von Histogrammen dargestellt.

<sup>8</sup>Die Auswertung und Erstellung der Abbildungen erfolgte mit dem Programm *Mercury*, Version 3.5.1<sup>[210]</sup> im März 2015. Es wurden alle acyclischen Verbindungen mit Element–E–Element-Einheit mit einer Koordinationszahl von zwei für das E-Atom ausgewertet. Für E = S gab es 19372 Verbindungen, für E = Se 2046 Verbindungen und für E = Te 553 Verbindungen.

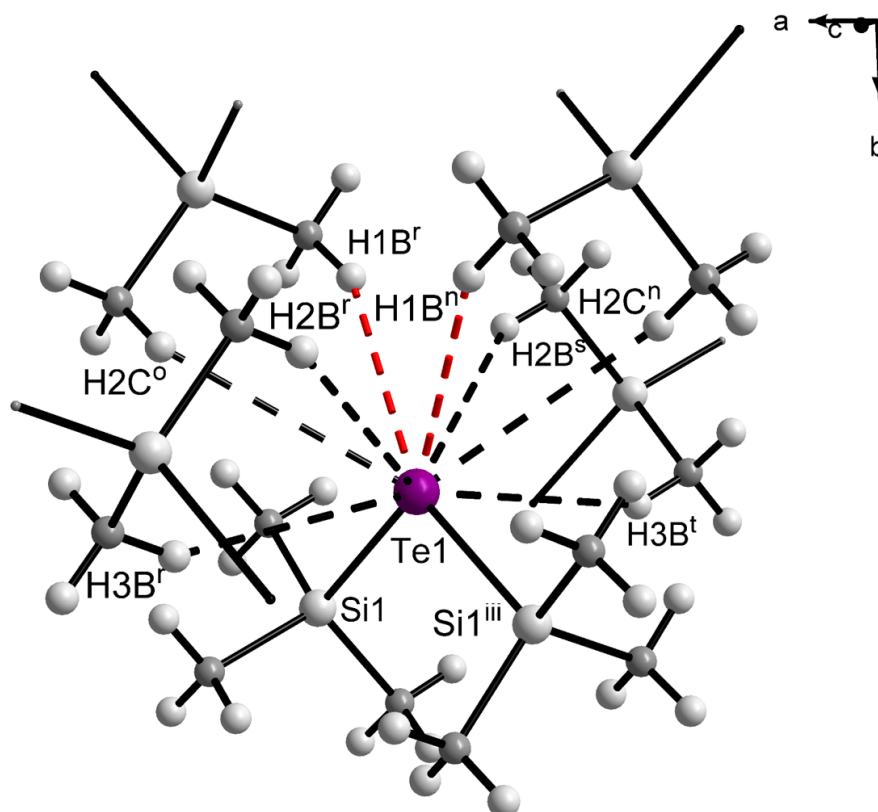


Abbildung 3.29: Intermolekulare Te $\cdots$ H-Kontakte (gestrichelte Linien) in Verbindung **J** in Kugel-Stab-Darstellung. Die beiden kürzesten intermolekularen Te $\cdots$ H-Kontakte (Te $\cdots$ C = 4.138(3) Å) sind rot hervorgehoben.  
 $[iii] = -x, y, 0.5-z$ ;  $[n] = -0.5+x, -0.5+y, z$ ;  $[o] = 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$ ;  $[p] = 0.5-x, 1.5-y, 1-z$ ;  $[q] = 0.5+x, 1.5-y, 0.5+z$ ;  $[r] = x, 1-y, 0.5+z$ ;  $[s] = -x, 1-y, -z$ ;  $[t] = -x, 1-y, -z$ .

Innerhalb der Kristalle liegen schwache E $\cdots$ H und H $\cdots$ H intermolekulare Wechselwirkungen vor, die sich in langen E $\cdots$ C- und C $\cdots$ C-Abständen widerspiegeln. Ausschnitte der Kristallstrukturen werden in Abbildungen 3.30 dargestellt. Exemplarisch werden die intermolekularen Te $\cdots$ H-Kontakte in Abbildung 3.29 dargestellt. Ausgewählte intermolekulare Abstände sind in Tabellen 3.11 (**G**), 3.12 (**H**) und 3.13 (**J**) aufgelistet.

Innerhalb eines Radius von 4.5 Å sind keine intermolekularen Si $\cdots$ C-, Si $\cdots$ Si-, E $\cdots$ Si- oder E $\cdots$ E-Kontakte vorhanden. Vor allem die E $\cdots$ H-Wechselwirkungen werden bei den schwereren Homologen stärker. Die kürzesten E $\cdots$ C-Abstände betragen in Verbindung **G** 4.121(6) Å, in Verbindung **H** 4.114(7) Å und in Verbindung **J** 4.138(3) Å. Die Subtraktion der VAN-DER-WAALS-Radien  $r_{vdW}$  der Chalkogenatome ( $r_{vdW}(\text{S}) = 1.80$  Å,  $r_{vdW}(\text{Se}) = 1.90$  Å,  $r_{vdW}(\text{Te}) = 2.06$  Å)<sup>[211]</sup> macht diesen Trend klar erkennbar. Dieser



### 3.6 Exkurs: Die Kristallstrukturen der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide

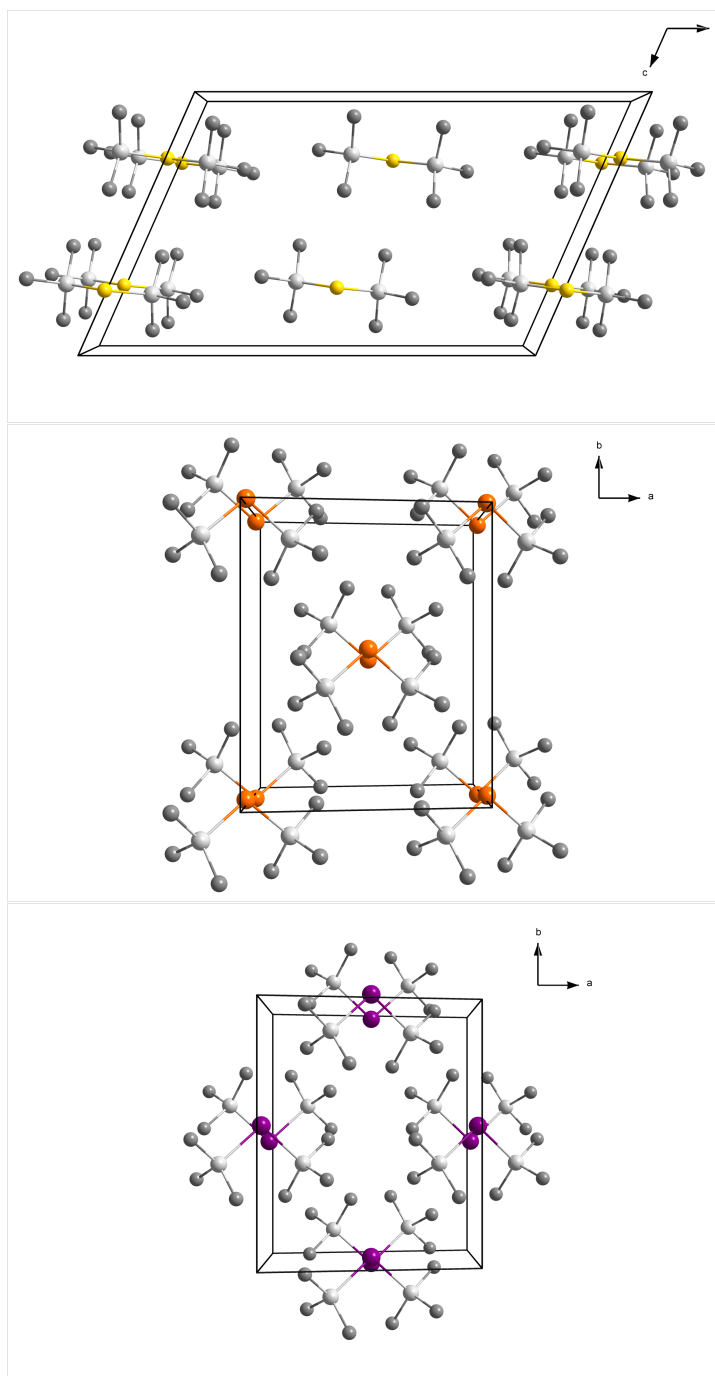


Abbildung 3.30: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen von Verbindungen **G** (oben, Sicht entlang der [010]-Achse), **H** (Mitte, Sicht entlang der [001]-Achse) und **J** (unten, Sicht entlang der [001]-Achse) im Kugel-Stab-Modell. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.11: Ausgewählte intermolekulare Abstände von Verbindung **G** in Å.

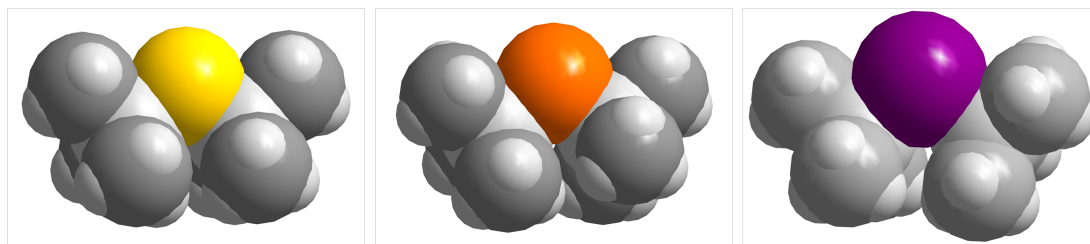
	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> S ( <b>G</b> )	Symmetrieoperator
S1...H1A <sup>a</sup>	3.24	[a] = 1-x, -1+y, 0.5-z
S1...H2B <sup>a</sup>	3.34	
S1...H2C <sup>b</sup>	3.26	[b] = 1-x, 1-y, 1-z
S1...C1 <sup>a</sup>	4.143(8)	
S1...C2 <sup>a</sup>	4.223(8)	
S1...C2 <sup>b</sup>	4.121(6)	
H1C...H3C <sup>c</sup>	2.59	[c] = x, 1-y, -0.5+z
H1B...H3B <sup>d</sup>	2.62	[d] = 0.5-x, 1.5-y, -z
H2A...H3B <sup>e</sup>	2.53	[e] = 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z
C1...C2 <sup>f</sup>	3.918(9)	[f] = x, 2-y, -0.5+
C1...C2 <sup>g</sup>	3.956(10)	[g] = x, 1+y, z

Tabelle 3.12: Ausgewählte intermolekulare Abstände von Verbindung **H** in Å.

	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Se ( <b>H</b> )	Symmetrieoperator
Se1...H2A <sup>h</sup>	3.28	[h] = -0.5+x, 0.5+, z
Se1...H3C <sup>j</sup>	3.67	[j] = x, 1-y, 0.5+z
Se1...C2 <sup>h</sup>	4.114(7)	
Se1...C3 <sup>j</sup>	4.526(7)	
H1C...H3B <sup>k</sup>	2.58	[k] = -0.5+x, -0.5+y, z
H2B...H3B <sup>l</sup>	2.65	[l] = 1.5-x, -0.5+y, 1.5-z
H2C...H3C <sup>j</sup>	2.62	
C1...C2 <sup>m</sup>	3.781(9)	[m] = -0.5+x, 0.5-y, -0.5+z
C2...C3 <sup>j</sup>	3.844(9)	

Tabelle 3.13: Ausgewählte intermolekulare Abstände von Verbindung **J** in Å.

	(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> Te ( <b>J</b> )	Symmetrieoperator
Te1...H1B <sup>n</sup>	3.23	[n] = -0.5+x, -0.5+y, z
Te1...H2C <sup>o</sup>	3.76	[o] = 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z
Te1...C1 <sup>n</sup>	4.138(3)	
Te1...C2 <sup>o</sup>	4.568(4)	
H1A...H1A <sup>p</sup>	2.66	[p] = 0.5-x, 1.5-y, 1-z
H1B...H2B <sup>q</sup>	2.65	[q] = 0.5+x, 1.5-y, 0.5+z
H1C...H3B <sup>r</sup>	2.55	[r] = x, 1-y, 0.5+z
C1...C2 <sup>q</sup>	3.791(5)	
C1...C3 <sup>o</sup>	4.036(5)	

Abbildung 3.31: Kalottenmodell von Verbindungen **G** (links), **H** (Mitte) und **J** (rechts).Tabelle 3.14: Berechnetes Dipolmoment und Ergebnisse der NPA in Elementarladungen ausgewählter Atome der Bis(trimethylsilyl)chalkogenide ( $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{O}, \text{S} (\mathbf{G}), \text{Se} (\mathbf{H}), \text{Te} (\mathbf{J})$ )).

	Dipolmoment	Si	E
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	0.38 D	+1.87	−1.22
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$	1.57 D	+1.49	−0.62
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$	1.74 D	+1.44	−0.51
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$	1.84 D	+1.36	−0.34

könnte auf mehrere Ursachen zurückzuführen sein. Erstens exponieren die längere Si–E-Bindung in Kombination mit einem spitzeren Si–E–Si-Winkel das Chalkogenatom, so dass der sterische Zugang zum (zudem noch ausgedehnteren) zentralen Chalkogenatom ermöglicht wird (siehe Kalottenmodell der Verbindungen in Abbildung 3.31). Weiterhin zeigen DFT-Berechnungen,<sup>9</sup> dass das Dipolmoment durch die veränderte Struktur der Verbindungen von Verbindung **G** zu Verbindung **J** mit spitzer werdendem Si–E–Si-Winkel um 0.27 D ansteigt, obwohl die Elektronegativität von S zu Te hin abnimmt (siehe Tabelle 3.14). Das erhöhte Dipolmoment ermöglicht demnach in zunehmendem Maß C–H $\cdots$ E-Wechselwirkungen. Zudem sind insbesondere die schweren Chalkogenhomologe dafür bekannt, sekundäre Wechselwirkungen einzugehen, die auch hier einen Beitrag leisten könnten.<sup>[212]</sup> Die veränderten intermolekularen Wechselwirkungen bewirken neben der Molekülmasse selbst einen Anstieg des Schmelzpunktes der Verbindungen von 226 K (**G**), über 266 K (**H**) bis hin zu 286 K (**J**).

<sup>9</sup>Für diese Berechnungen wurde das BP86-Funktional verwendet. Details zu den Berechnungen finden sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

## 3.7 Organische Derivatisierung von Organozinnchalkogenid-Verbindungen

Die Kondensationsreaktion von Hydrazin beziehungsweise Hydrazin-Derivaten mit der Ketongruppe des organischen Liganden  $R^1$  ist hochselektiv und nahezu quantitativ. Die direkte Derivatisierung eines Organotetrelsulfid-Clusters wurde in vielen Publikationen belegt, wobei in einigen Fällen über die Reorganisation des anorganischen Grundgerüsts während der Reaktion berichtet wurde.<sup>[81,85,88,148]</sup> Der Einfluss verschiedener bifunktionaler Hydrazin-Derivate auf die Umorganisation des anorganischen Grundgerüsts der Cluster wurde systematisch untersucht.<sup>[87]</sup> Die Derivatisierung von Organotetrelselenid- sowie Organotetretellurid-Clustern ist nicht bekannt. Im Fall der Reaktion des Organogermaniumtellurid-Clusters mit Hydrazin in THF (1 mol/L) wurde die Zersetzung zu  $[N_2H_5][[R^4GeTe_2]] \cdot 0.5N_2H_4$  beobachtet.<sup>[82]</sup>

Im Folgenden wird zunächst kurz auf Versuche zur Derivatisierung der Organozinn-sulfid-Cluster **5** und **6** mittels Epoxidierung eingegangen, bevor die bekannte Derivatisierung des an Zinnselenid- und Zinntellurid-Cluster gebundenen  $R^1$ -Substituenten mit Derivaten des Hydrazins im Fokus steht. Die Derivatisierung der entsprechenden Organozinn-sulfid-Cluster war nicht Gegenstand der Untersuchungen, da bereits vielfältige Arbeiten zu diesem Thema existieren. Als Nachweis der prinzipiellen Machbarkeit wird gezeigt, dass Organozinn-selenid-Cluster ohne Zersetzung mit Hydrazin-Derivaten reagieren. Umfassendere Untersuchungen wurden im Fall der Organozinn-tellurid-Cluster unternommen. Es wurden in Abhängigkeit der Edukte, der organischen Substituenten und den Reaktionsbedingungen vielfältige Struktur motive des anorganischen Gerüsts gefunden, welche auf die Dynamik der Verbindungen in Lösung schließen lassen. Im Allgemeinen zeigt sich, dass Organozinn-tellurid-Cluster bei der Derivatisierung ihrer organischen Substituenten mit Hydrazin-Derivaten die Tendenz zur Bildung größerer Cluster besitzen.

### 3.7.1 Versuche zur Derivatisierung der organischen Liganden von Organozinnsulfid-Verbindungen

Die organischen Substituenten von Verbindungen **5** und **6** verfügen jeweils über eine C-C-Doppelbindung. Prinzipiell bietet sich die Möglichkeit diese selektiv zu epoxidieren. Epoxide stellen vielseitig verwendbare Synthone für weitere organische Derivatisierungsreaktionen dar, sie reagieren ebenfalls mit anorganischen Substraten. In diesem Kontext

wurden verschiedene Versuche zur Epoxidierung der Verbindungen unternommen, welche weiter unten diskutiert werden. Als weitere Möglichkeit der Derivatisierung können Verbindungen **5** und **6** in Polymerisations- beziehungsweise Copolymerisationsreaktionen mit organischen Monomeren eingesetzt werden. Zukünftige Untersuchungen sollen hier klären, ob die Verbindungen als „Nano-Crosslinker“ in entsprechenden Kompositen inkorporiert werden können und welche Eigenschaften daraus resultieren. Untersuchungen in diesem Sinne wurden in der Literatur bereits mit Titan-Oxo-Clustern durchgeführt, welche unter anderem durch 4-Vinylphenyl- oder Metacrylat-Substituenten funktionalisiert sind. Aus diesen Verbindungen konnten durch Copolymerisation mit Methylmetacrylat hybride anorganisch-organische Polymere dargestellt werden.<sup>[213,214,215]</sup> Oligomere funktionalisierte Silsesquioxan-Verbindungen finden in Hybridpolymeren breite Anwendung und besitzen vielfältige Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[216]</sup> Neben der Reaktion der C–C-Doppelbindung steht auch die Ketongruppe der organischen Liganden in Verbindung **6** für Derivatisierungsreaktionen zur Verfügung. Die Diskussion der Versuche zur Derivatisierung mit Hydrazinhydrat findet sich ebenfalls weiter unten in diesem Kapitel.

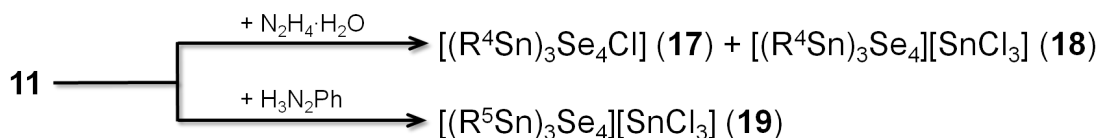
Verbindung **5** ist in Dichlormethanolösung unter Anwesenheit von *meta*-Chlorperbenzoesäure bei einer Temperatur von 0 °C für einen Zeitraum von 20 Stunden stabil. In diesem Fall wurde die Epoxidierung mittels der JACOBSEN-KATSUKI-Reaktion unter Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoesäure und des chiralen JACOBSEN-Katalysators (*R,R*)-(–)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-cyclohexandiamino-mangan(III)-chlorid bei einer Temperatur von 0 °C nach literaturbekannter Vorschrift versucht.<sup>[217]</sup> Es wurde ein Substanzgemisch erhalten, das nicht aufgetrennt werden konnte. Im IR-Spektrum des Gemisches existiert keine Absorption, die der C–C-Streckschwingung einer C–C-Doppelbindung zuzuordnen ist. Es existieren hingegen Absorptionsbanden bei Wellenzahlen von 1295 cm<sup>–1</sup> und 1417 cm<sup>–1</sup>, die der C–O- und C–OH-Streckschwingung zugeordnet werden können. Der Versuch der SHI-Epoxidierung von Verbindung **6** mittels des chiralen SHI-Katalysators (1,2:4,5-Di-*O*-isopropyliden-β-*D*-*erythro*-2,3-hexodiuolo-2,6-pyranose) nach literaturbekannter Vorschrift führte lediglich zur Bildung eines unlöslichen Substanzgemisches, das nicht näher analysiert wurde.<sup>[218]</sup> Die selektive Epoxidierung der C–C-Doppelbindungen stellt ein anspruchsvolles synthesesotechnisches Problem dar. Es ist fraglich, ob die Selektivität und die Ausbeute der angewandten Methoden ausreichend sind, die entsprechenden gewünschten Produkte zu erhalten. Der Einfluss des anorganischen Kerns auf die Reaktivität der C–C-Doppelbindungen der organischen Substituenten wurde noch nicht systematisch untersucht, was zusätzlich die

Reaktionsführung erschwert. Die einfache Adaption von Methoden der organischen Chemie scheint in Bezug auf diese Problemstellung nicht möglich zu sein.

Nach Reaktion von Verbindung **6** mit Hydrazinhydrat in Dichlormethanlösung konnte mittels ESI(+)-Massenspektrometrie ein Peak mit 100% relativer Intensität bei  $m/z = 945.0124$  beobachtet und einer Summenformel von  $C_{27}H_{51}N_6Sn_3S_4$  ( $m/z$  (berechnet) = 945.0131) zugeordnet werden. Das entsprechende Kation könnte — in Analogie zu den Überlegungen in Schema 3.4 — ein Defekt-Heterocuban-artiges  $[Sn_3S_4]$ -Grundgerüst besitzen. Die strukturierte Summenformel des Kations lautet demnach  $\{[(CMe_2CH_2C(NNH_2)CHCMe_2)Sn]_3S_4\}^+$ . Dieser Befund kann als Indiz gedeutet werden, dass Verbindung **6** eine zu Verbindung **F** ähnliche Reaktivität besitzt und eine analoge Chemie mit dieser Verbindung möglich ist. Die C–C-Doppelbindungen bleiben dabei erhalten. In zahlreichen Überschiebungsexperimenten der Reaktionslösung mit unpolaren Lösungsmitteln konnten allerdings keine zur Strukturbestimmung brauchbaren Einkristalle gewonnen werden. Die NMR-Spektren der Reaktionslösung sind nicht eindeutig. Auf eine weitere Charakterisierung der Reaktionslösung oder des entsprechenden Produktes der Reaktion wurde in der Folge verzichtet.

### 3.7.2 Organische Derivatisierung von Organozinn-selenid-Verbindungen

Schema 3.11 fasst die Derivatisierungen der organischen Substituenten ausgehend von Verbindung **11**, welche ein anorganisches  $[Sn_3Se_4Cl]$ -Grundgerüst besitzt, zusammen. Die Reaktion mit Hydrazinhydrat führte zur Bildung von  $[(R^4Sn)_3Se_4Cl]$  (**17**,  $R^4 = CMe_2CH_2C(Me)NNH_2$ ) und  $[(R^4Sn)_3Se_4][SnCl_3]$  (**18**). Die Reaktion mit Phenylhydrazin lieferte  $[(R^5Sn)_3Se_4][SnCl_3]$  (**19**,  $R^5 = CMe_2CH_2C(Me)NNHPh$ ).



Schema 3.11: Darstellung der Organozinn-selenid-Verbindungen **17–19** ( $R^4 = CMe_2CH_2C(Me)NNH_2$ ,  $R^5 = CMe_2CH_2C(Me)NNHPh$ ).

Verbindung **17** wurde sowohl mit zwei als auch mit drei kokristallisierenden Molekülen Dichlormethan in kristalliner Form erhalten, welche nebeneinander kristallisieren.  $17 \cdot 2CH_2Cl_2$  kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Zellparameter betragen  $a = 12.4797(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.4919(15) \text{ \AA}$ ,  $c =$

13.7615(16) Å,  $\alpha = 66.988(4)^\circ$ ,  $\beta = 64.672(4)^\circ$ ,  $\gamma = 87.030(4)^\circ$  und  $V = 1909.0(4) \text{ Å}^3$ . **17**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert ebenfalls in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Zellparameter betragen hier  $a = 12.076(2) \text{ Å}$ ,  $b = 13.539(2) \text{ Å}$ ,  $c = 14.776(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 69.844(6)^\circ$ ,  $\beta = 71.549(7)^\circ$ ,  $\gamma = 69.936(7)^\circ$  und  $V = 2075.9(6) \text{ Å}^3$ . Die Strukturparameter von Verbindung **17** gleichen sich in beiden Kristallen, weshalb im Folgenden die Molekülstruktur am Beispiel von **17**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> besprochen wird (siehe Abbildung 3.32). Ausgewählte Strukturparameter beider Kristallstrukturen im Vergleich zu Verbindungen **18** und **19** sind in Tabelle 3.15 aufgelistet. **17**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und **17**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unterscheiden sich in ihren intermolekularen Wechselwirkungen.

Das anorganische Defekt-Heterocuban-artige Grundgerüst bleibt nach der Derivatisierung erhalten. Die Kondensationsreaktion von Hydrazin mit den Ketongruppen der *C,O*-bidentaten Liganden führt zur Bildung von *C,N*-bidentaten Liganden. Durch die effektivere N→Sn-Donation im Vergleich zur O→Sn-Donation verändert sich die elektronische Situation an den zentralen Sn-Atomen. Im hier beobachteten Fall stabilisiert der organische Substituent an Sn1 eine oktaedrische Koordinationsumgebung, welche bei Verbindung **11** nicht beobachtet wurde. Die zusätzliche Koordinationsstelle wird vom  $\mu_3$ -verbrückenden Atom Se3 besetzt. Die Sn1–Se3-Bindungslänge ist mit 2.7661(7) Å deutlich kürzer als die entsprechende Sn...Se-Distanz in Verbindung **11** mit 3.4679(6) Å. Die Sn–Se-Bindungslängen zum überkappenden  $\mu_3$ -Se-Atom sind mit 2.6557(7)–2.7661(7) Å im Allgemeinen länger als zu den  $\mu$ -Se-Atom des alternierenden Sn/Se-Sechsrings mit 2.5031(7)–2.6722(8) Å.

Sowohl in **17**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als auch in **17**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> findet eine dreidimensionale Verknüpfung innerhalb des Kristallgitters hauptsächlich über N–H...Se-, N–H...Cl-, C–H...Se- sowie C–H...Cl-Wechselwirkungen statt. Bemerkenswert ist, dass jeweils keine N–H...N-Wechselwirkungen vorliegen.

Verbindung **18** bildete sich in geringem Umfang bei der Kristallisation von Verbindung **17**. Die Bildung eines [(RSn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>]<sup>+</sup> [SnCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup> Ionenpaares wurde bereits für Verbindung **12** unter ähnlichen Reaktionsbedingungen festgestellt.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Zellparametern  $a = 10.9388(8) \text{ Å}$ ,  $b = 21.3020(11) \text{ Å}$ ,  $c = 16.4646(11) \text{ Å}$ ,  $\beta = 108.503(2)^\circ$  und  $V = 3638.2(4) \text{ Å}^3$  mit  $Z = 4$ . Die Molekülstruktur des [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Clusters im Kristall ist in Abbildung 3.33 dargestellt. Erneut bildet sich ein Defekt-Heterocuban-artiges [Sn<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>]-Grundgerüst, in welchem die Sn-Atome trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebungen besitzen. Die axialen Positionen werden jeweils durch ein N-Atom des bidentaten organischen *C,N*-Substituenten und das  $\mu_3$ -Se3-Atom besetzt. Aufgrund

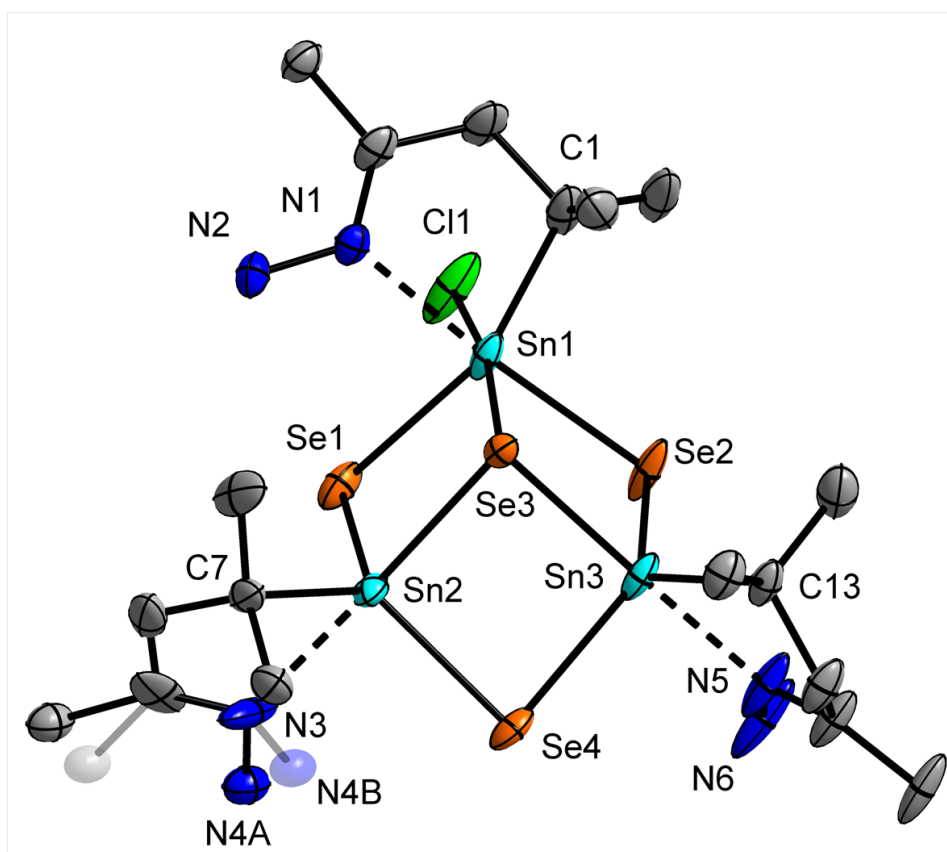


Abbildung 3.32: Molekülstruktur von Verbindung **17** im Kristall (**17**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Minorität der fehlgeordneten Teile ist transparent abgebildet. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.195(7), Se1–Sn1: 2.5945(8), Se2–Sn1: 2.6722(8), Se3–Sn1: 2.7661(7), N1–Sn1: 2.377(5), Cl1–Sn1: 2.5914(15), C7–Sn2: 2.181(6), Se1–Sn2: 2.5070(8), Se3–Sn2: 2.6557(7), Se4–Sn2: 2.5480(7), N3–Sn2: 2.395(6), C13–Sn3: 2.187(6), Se2–Sn3: 2.5031(7), Se3–Sn3: 2.6970(7), Se4–Sn3: 2.5640(8), N5–Sn3: 2.368(5); Se1–Sn1–Se2: 98.06(3), Se1–Sn1–Se3: 88.71(2), Se2–Sn1–Se3: 88.91(2), C1–Sn1–N1: 75.2(2), C1–Sn1–Se1: 160.37(16), Cl1–Sn1–Se3: 171.46(5), N1–Sn1–Se2: 175.62(11), Se1–Sn2–Se3: 93.11(2), Se1–Sn2–Se4: 93.11(2), Se3–Sn2–Se4: 92.94(2), C7–Sn2–N3: 74.2(2), N3–Sn2–Se3: 177.24(18), Se2–Sn3–Se3: 94.12(2), Se2–Sn3–Se4: 116.82(3), Se3–Sn3–Se4: 91.62(2), C13–Sn3–N5: 76.1(2), N5–Sn3–Se3: 178.34(15), Sn1–Se1–Sn2: 91.89(2), Sn1–Se2–Sn3: 90.67(2), Sn1–Se3–Sn2: 85.08(2), Sn1–Se3–Sn3: 84.764(18), Sn2–Se3–Sn3: 80.945(19), Sn2–Se4–Sn3: 85.64(2).



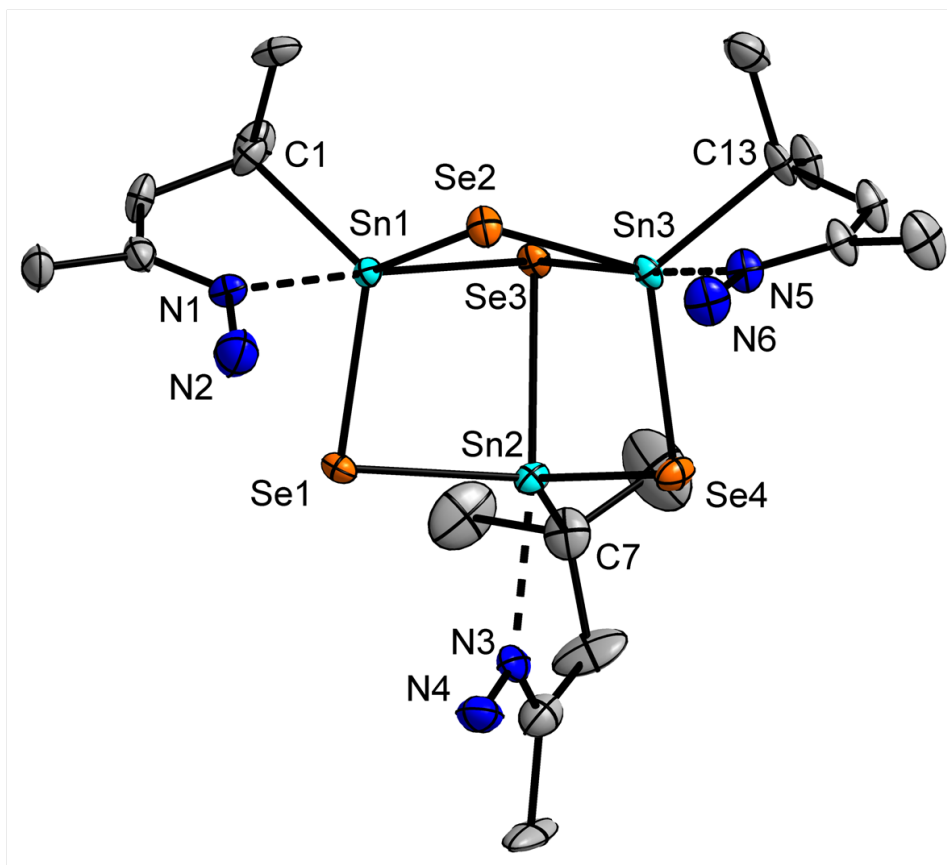


Abbildung 3.33: Molekülstruktur des  $[(R^4Sn)_3Se_4]^+$ -Kations aus Verbindung **18** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.181(6), Se1–Sn1: 2.5304(8), Se2–Sn1: 2.5383(7), Se3–Sn1: 2.6920(7), N1–Sn1: 2.329(5), C7–Sn2: 2.182(6), Se1–Sn2: 2.5381(8), Se3–Sn2: 2.7365(8), Se4–Sn2: 2.5351(7), N3–Sn2: 2.338(5), C13–Sn3: 2.175(6), Se2–Sn3: 2.5383(8), Se3–Sn3: 2.7200(7), Se4–Sn3: 2.5442(8), N5–Sn3: 2.321(5); Se1–Sn1–Se2: 118.31(3), Se1–Sn1–Se3: 91.13(2), Se2–Sn1–Se3: 92.50(2), C1–Sn1–N1: 76.3(2), N1–Sn1–Se3: 176.99(13), Se1–Sn2–Se3: 89.95(2), Se1–Sn2–Se4: 116.11(3), Se3–Sn2–Se4: 93.35(2), C7–Sn2–N3: 78.6(2), N3–Sn2–Se3: 174.92(13), Se2–Sn3–Se3: 91.85(2), Se2–Sn3–Se4: 111.26(3), Se3–Sn3–Se4: 93.54(2), C13–Sn3–N5: 76.2(2), N5–Sn3–Se3: 176.47(14), Sn1–Se1–Sn2: 89.19(2), Sn1–Se2–Sn3: 88.88(2), Sn1–Se3–Sn2: 81.92(2), Sn1–Se3–Sn3: 82.11(2), Sn2–Se3–Sn3: 81.29(2), Sn2–Se4–Sn3: 88.82(2); N4–N6<sup>a</sup>: 3.396(10), N4–H4–N6<sup>a</sup>: 175(7); N6–N2<sup>a</sup>: 3.189(10), N6–H5–N2<sup>a</sup>: 140(7); [a]: 2–x, 1–y, –z.

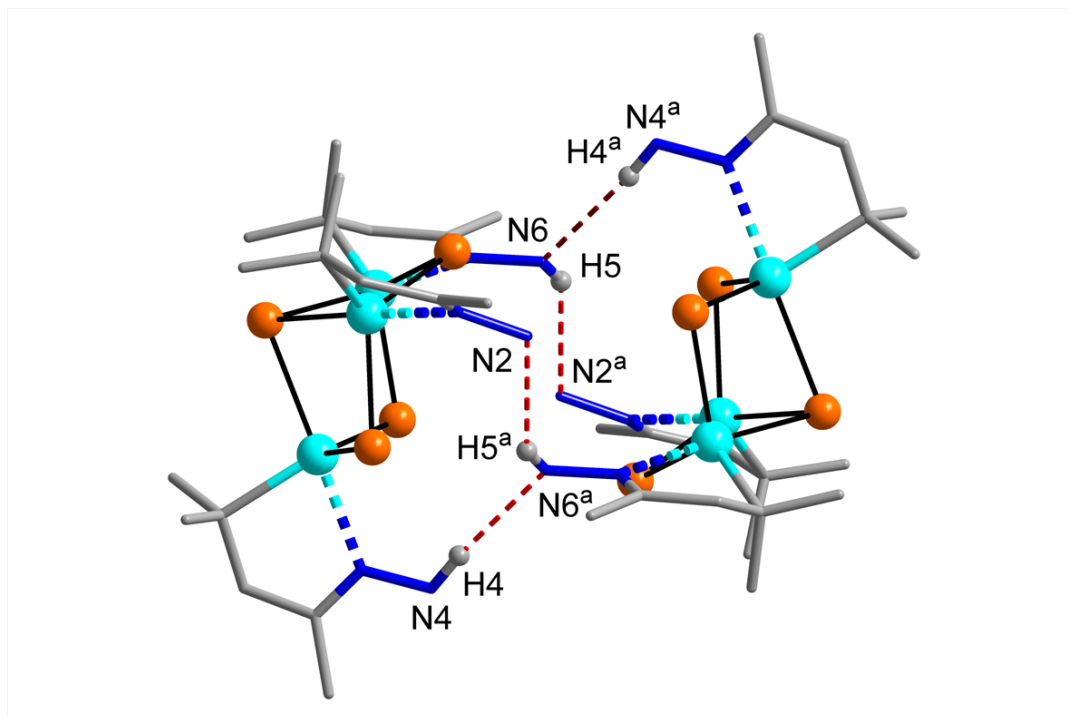


Abbildung 3.34: Komplementäre N–H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **18**. Die Schweratome sind im Kugel-Stab-Modell dargestellt. Organische Substituenten sind als Stäbe abgebildet. Nur N–H-Protonen, welche an einer N–H $\cdots$ N-Wechselwirkung beteiligt sind, werden als isotrope graue Sphären dargestellt.

des *trans*-Effektes der N-Atome sind die Sn–Se-Bindungen zum zentralen Se3-Atom länger (Se–Sn: 2.6920(7)–2.7365(8) Å) als innerhalb des umgebenden alternierenden Sn/Se-Sechsringes (Se–Sn: 2.5304(8)–2.5442(8) Å).

Innerhalb des Kristallgitters werden über die N–H-Gruppen der organischen Substituenten Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Neben gewinkelten N–H $\cdots$ Cl-Wechselwirkungen zum fehlgeordneten [SnCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup>-Anion kommt es zu komplementären N–H $\cdots$ N-Wechselwirkungen. Zwei [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>]<sup>+</sup>-Cluster bilden dabei über zueinander orientierte NH<sub>2</sub>-Gruppen eine Kapsel (siehe Abbildung 3.34).

Die Reaktion von Verbindung **11** mit Phenylhydrazin in Dichlormethan führte zur Bildung einer geringen Menge eines farblosen Feststoffes, welcher erneut in Dichlormethan gelöst werden konnte. Nach Überschichten der Lösung mit Toluol bildeten sich Kristalle in Form des Toluol-Solvats **19**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit den Zellparametern *a* = 11.1885(5) Å, *b* = 22.1742(11) Å, *c* = 22.2356(9) Å,  $\beta$  = 101.527(3)° und *V* = 5405.3(4) Å<sup>3</sup> mit *Z* = 4. Die Kristallstruktur von

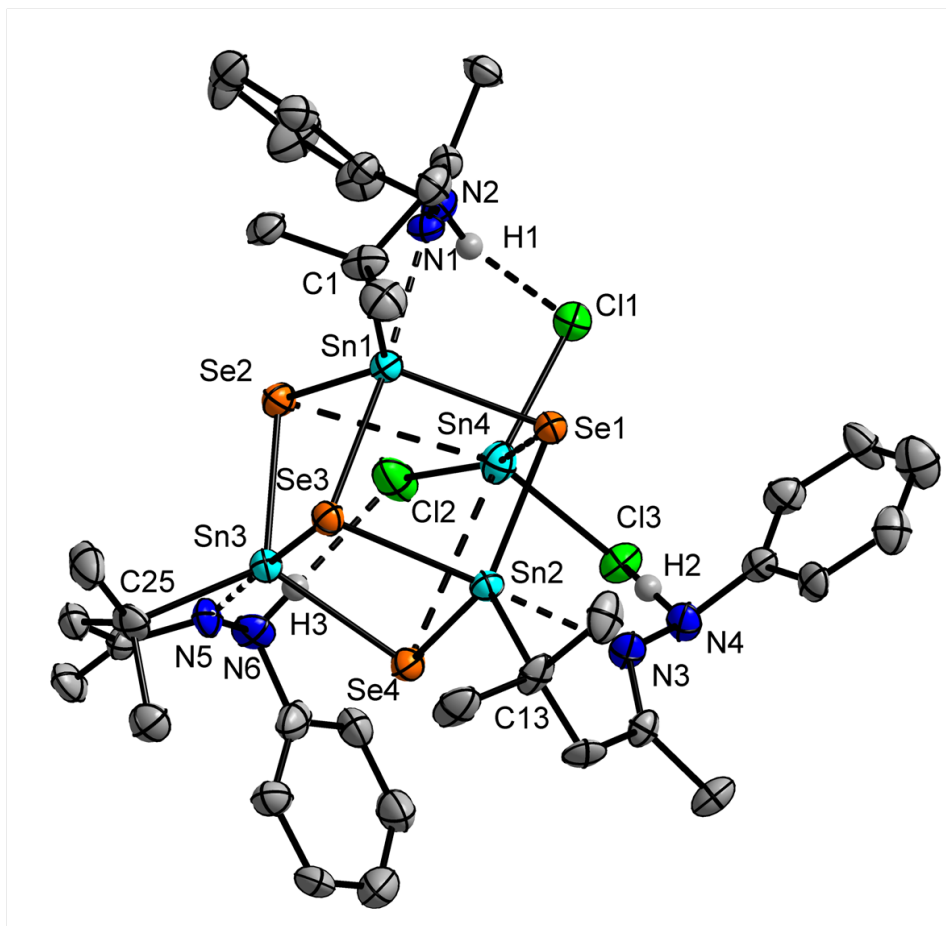


Abbildung 3.35: Molekülstruktur von Verbindung **19** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. N–H-Protonen wurde auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und sind als graue isotrope Sphären dargestellt. Die übrigen Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.176(8), Se1–Sn1: 2.5473(11), Se2–Sn1: 2.5425(11), Se3–Sn1: 2.7278(11), N1–Sn1: 2.361(7), C13–Sn2: 2.194(9), Se1–Sn2: 2.5354(10), Se3–Sn2: 2.6866(10), Se4–Sn2: 2.5461(11), N3–Sn2: 2.375(7), C25–Sn3: 2.192(9), Se2–Sn3: 2.5511(11), Se3–Sn3: 2.7123(11), Se4–Sn3: 2.5507(10), N5–Sn3: 2.356(7), Cl1–Sn4: 2.494(3), Cl2–Sn4: 2.471(3), Cl3–Sn4: 2.479(2), Se1–Sn4: 3.7637(10), Se2–Sn4: 3.7972(11), Se4–Sn4: 3.9027(12); Se1–Sn1–Se2: 117.78(3), Se1–Sn1–Se3: 92.01(3), Se2–Sn1–Se3: 91.66(3), C1–Sn1–N1: 76.7(3), N1–Sn1–Se3: 174.79(17), Se1–Sn2–Se3: 93.25(3), Se1–Sn2–Se4: 114.03(4), Se3–Sn2–Se4: 92.89(3), C13–Sn2–N3: 74.8(3), N3–Sn2–Se3: 177.82(18), Se2–Sn3–Se3: 91.83(3), Se2–Sn3–Se4: 114.39(4), Se3–Sn3–Se4: 92.18(3), C25–Sn3–N5: 77.1(3), N5–Sn3–Se3: 175.33(19), Sn1–Se1–Sn2: 88.05(3), Sn1–Se2–Sn3: 88.82(3), Sn1–Se3–Sn2: 81.44(3), Sn1–Se3–Sn3: 81.87(3), Sn2–Se3–Sn3: 82.45(3), Sn2–Se4–Sn3: 88.54(3); N2–Cl1: 3.412(8), N2–H1–Cl1: 165(10); N4–Cl3: 3.441(8), N4–H2–Cl3: 138(9); N6–Cl2: 3.296(8), N6–H3–Cl2: 158(10).

Tabelle 3.15: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **17**–**19**.

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
C–Sn	2.181(6)–2.201(12)	2.175(6)–2.181(6)	2.176(8)–2.194(9)
Se–Sn	2.5045(13)–2.7712(14)	2.5304(8)–2.7365(8)	2.5354(10)–2.7278(11)
Sn···N	2.337(10)–2.395(6)	2.321(5)–2.338(5)	2.356(7)–2.375(7)
Sn–Se–Sn	81.01(4)–92.91(5)	81.29(2)–89.19(2)	81.44(3)–88.82(3)
C–Sn–N	74.2(2)–76.3(4)	76.2(2)–78.6(2)	74.8(3)–77.1(3)
Se–Sn–Se	87.77(4)–116.82(3)	89.95(2)–118.31(3)	91.66(3)–117.78(3)

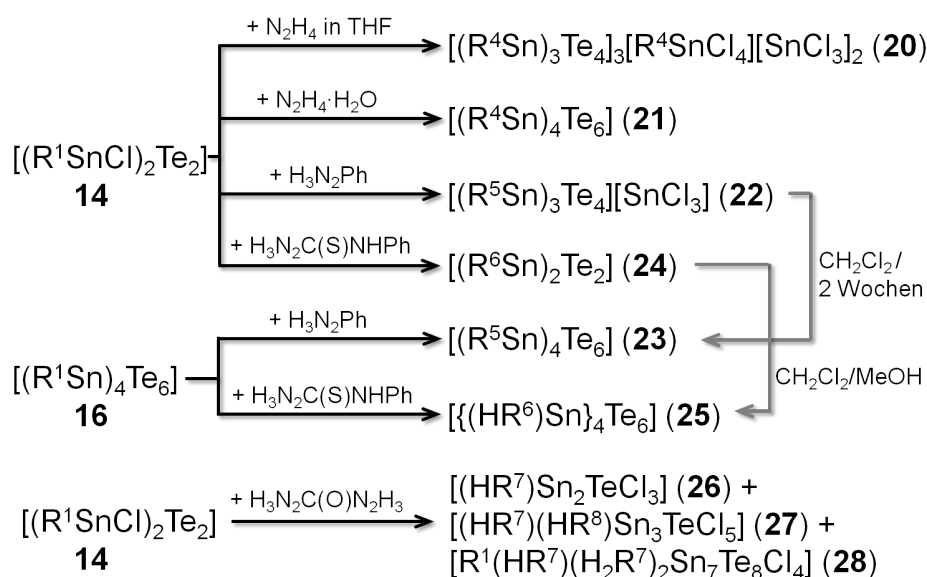
Verbindung **19** ist in Abbildung 3.35 dargestellt. Das anorganische  $[\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ -Grundgerüst und die Koordinationsumgebung der Sn-Atome sind die gleichen wie in Verbindung **18**. Im Gegensatz zu Verbindung **18** ist das  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion mit dem zentralen Sn-Atom über der Defektstelle des Defekt-Heterocubans lokalisiert, sodass ein stark verzerrtes  $[\text{Sn}_4\text{Se}_4]$ -Heterocuban-artiges Strukturmotiv gebildet wird. Die  $\text{Se}\cdots\text{Sn}$ -Distanzen sind dabei mit 3.7637(10)–3.9027(12) Å deutlich größer als innerhalb des  $[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Clusters mit 2.5304(8)–2.7365(8) Å.

Neben elektrostatischer Wechselwirkung des  $[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{Se}_4]^+$ -Clusters mit dem  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion interagieren die beiden Moleküle durch Bildung von intermolekularen  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Jeweils eine N–H-Gruppe der organischen Substituenten tritt mit einem Cl-Atom des  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anions in Wechselwirkung. Die  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind lang und gewinkelt. Allerdings dürfte die Ausbildung von gleich drei Wasserstoffbrückenbindungen erheblich zur Stabilisierung des beobachteten Heterocuban-artigen Motives beitragen.

### 3.7.3 Organische Derivatisierung von Organozintellurid-Verbindungen

Die Reaktionen von Verbindungen **14** und **16** mit verschiedenen Hydrazin-Derivaten wurden systematisch untersucht. Schema 3.12 fasst die durchgeführten Derivatisierungen zusammen. Die Freisetzung von Wasser in der Kondensationsreaktion der Hydrazine mit den Ketonfunktionen der organischen Substituenten beeinflusste die Stabilität der Verbindungen nicht.

Die Reaktion von Verbindung **14** in Dichlormethanolösung mit Hydrazin (1 mol/L in THF) führte zur Bildung des Doppelsalzes  $[(\text{R}^4\text{Sn})_3\text{Te}_4]_3[\text{R}^4\text{SnCl}_4][\text{SnCl}_3]_2$  (**20**), wäh-



Schema 3.12: Darstellung der Organozinn-tellurid-Verbindungen **20–28** ( $R^4 = CMe_2CH_2C(Me)NNH_2$ ,  $R^5 = CMe_2CH_2C(Me)NNHPh$ ,  $R^6 = CMe_2CH_2C(Me)NNC(S)NHPH$ ,  $R^7 = \{CMe_2CH_2C(Me)NNC\}_2C(O)$ ,  $R^8 = CMe_2CH_2C(Me)NNC(O)NNH_2$ ).

rend die Reaktion mit Hydrazinhydrat zur Bildung des Organozinnsesquitellurid-Clusters  $[(R^4Sn)_4Te_6]$  (**21**) führte. Die  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen besitzen ein Defekt-Heterocubanartiges anorganisches Grundgerüst. Die Ladung wird durch ein  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anion und zwei vollkommen anorganische  $[SnCl_3]^-$ -Anionen kompensiert. Wie schon bei den Organozinnselenid-Verbindungen **12**, **18** und **19** kommt es zur Reduktion von  $Sn^{IV}$ -Atomen zu  $Sn^{II}$ -Atomen. Das  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anion kann dabei als Intermediat interpretiert werden, welches möglicherweise vor der reduktiven Eliminierung des organischen Liganden in Form von  $R^4Cl$  gebildet wird. Insgesamt bleibt das Verhältnis von Sn zu Te bei der Reaktion erhalten. Leicht unterschiedliche Reaktionsbedingungen führten zur Bildung von Verbindung **21**. Hier liegt ein Doppeldecker-artiges anorganisches Grundgerüst vor. Die Bildung dieses Strukturmotivs wird durch die schnelle Kristallisation innerhalb eines Tages in Folge von ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter ermöglicht.

Die Reaktion von Verbindung **14** mit Phenylhydrazin führte zur Bildung von  $[(R^5Sn)_3Te_4][SnCl_3]$  (**22**), welche der entsprechenden Organozinnselenid-Verbindung **19** gleicht. In Dichlormethanolösung findet die weitere Knüpfung von Sn–Te-Bindungen statt und es wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr nach zwei Wochen Kristalle von Verbin-

dung  $[(R^5Sn)_4Te_6]$  (**23**) erhalten. Verbindung **23** kann auch direkt durch Reaktion von Phenylhydrazin mit dem Organozinn-sesquitellurid-Cluster **16** erhalten werden.

Phenylthiosemicarbazid  $H_3N_2C(S)NHPH$  reagiert mit Verbindung **14** unter Retention des anorganischen  $[Sn_2Te_2]$ -Kernes zu  $[(R^6Sn)_2Te_2]$  ( $R^6 = CMe_2CH_2C(Me)NNC(S)NHPH$ ) mit  $HCl$  und  $H_2O$  als Nebenprodukten. Der auf diese Weise generierte tridentate *C,N,S*-Ligand stabilisiert den anorganischen Kern und verhindert die Bildung größerer Cluster. Zusätzlich wurde die Bildung von  $[\{(HR^6)Sn\}_4Te_6]$  (**25**) als Nebenprodukt beobachtet, wenn in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol gearbeitet wurde. Die Kristallisation von Verbindung **25** konnte verhindert werden, wenn ausschließlich in Dichlormethanlösung gearbeitet wurde. Selektiv kann die Verbindung ausgehend von Verbindung **16** und Phenylthiosemicarbazid in einem Dichlormethan/Methanol-Lösungsmittelgemisch dargestellt werden.

Die Verwendung des bifunktionalen Carbohydrazids  $H_3N_2C(O)N_2H_3$  führte zur Verknüpfung zweier  $R^1$ -Substituenten unter Bildung der multidentaten organischen Liganden  $HR^7$ ,  $H_2R^7$  und  $HR^8$ . Die Reaktion von Verbindung **14** mit Carbohydrazid führte zur Kristallisation eines Gemisches von  $[(HR^7)Sn_2TeCl_3]$  (**26**),  $[(HR^7)(HR^8)Sn_3TeCl_5]$  (**27**) und  $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4]$  (**28**). Das Hauptprodukt stellt Verbindung **26** dar, welches nach einem Tag kristallisierte. Nach drei Tagen bildeten sich Verbindungen **27** und **28**. Die Isolierung verschiedener Spezies lässt auf die Anwesenheit von komplizierten dynamischen Prozessen in Lösung schließen. Die Cluster stellen dabei jeweils die Spezies mit der geringsten Löslichkeit dar. Verbindungen **26** und **27** besitzen jeweils eine  $[Sn-Te-Sn]$ -Einheit. In Verbindung **28** ist eine  $[Sn_7Te_8]$ -Kette vorhanden, welche als Intermediat der Bildung polymerer Spezies interpretiert werden kann. Die Entstehung größerer diskreter Cluster scheint durch die multidentaten organischen Liganden unterbunden zu werden.

Rote Blöcke von  $20 \cdot 4CH_2Cl_2$  kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 18.0227(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 32.9729(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.5659(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93.475(2)^\circ$  und  $V = 14571.7(8) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 4$ . Innerhalb der asymmetrischen Einheit liegen drei  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen, welche jeweils ein Defekt-Heterocuban-artiges anorganisches Grundgerüst besitzen, mit einem  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anion und zwei  $[SnCl_3]^-$ -Anionen vor. Die Molekülstruktur eines  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kations im Kristall ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Abbildung 3.37 zeigt die Molekülstrukturen drei  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen innerhalb der asymmetrischen Einheit sowie die des  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anions im Kristall.

Die Strukturparameter der Defekt-Heterocuban-artigen Grundbausteine entsprechen qualitativ den Strukturparametern der Organozinn-selenid-Cluster. Dies wird im Fol-

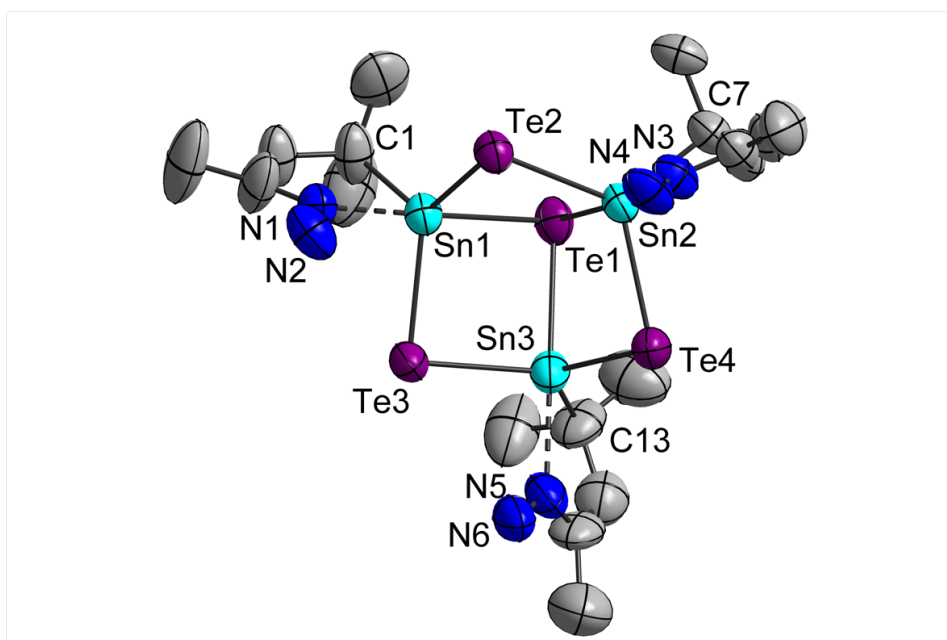


Abbildung 3.36: Molekülstruktur eines von drei  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen innerhalb der asymmetrischen Einheit von Verbindung **20** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.18(2), Sn1–Te1: 2.9018(14), Sn1–Te2: 2.7464(15), Sn1–Te3: 2.7480(16), N1–Sn1: 2.338(14), C7–Sn2: 2.168(15), Sn2–Te1: 2.9291(16), Sn2–Te2: 2.7570(15), Sn2–Te4: 2.7570(16), N3–Sn2: 2.392(14), C13–Sn3: 2.25(2), Sn3–Te1: 2.9530(18), Sn3–Te3: 2.7498(16), Sn3–Te4: 2.7409(18), N5–Sn3: 2.357(18); Te1–Sn1–Te2: 92.90(4), Te1–Sn1–Te3: 94.59(5), Te2–Sn1–Te4: 113.89(5), C1–Sn1–N1: 78.7(7), N1–Sn1–Te1: 178.5(4), Te1–Sn2–Te2: 92.10(4), Te1–Sn2–Te4: 93.74(5), Te2–Sn2–Te4: 118.14(5), C7–Sn2–N3: 75.8(6), N3–Sn2–Te1: 174.7(3), Te1–Sn3–Te3: 93.42(5), Te1–Sn3–Te4: 93.55(5), Te3–Sn3–Te4: 115.12(6), C13–Sn3–N5: 79.0(10), N5–Sn3–Te1: 175.2(5), Sn1–Te1–Sn2: 81.34(4), Sn1–Te1–Sn3: 80.75(4), Sn2–Te1–Sn3: 79.89(4), Sn1–Te2–Sn2: 87.33(4), Sn1–Te3–Sn3: 87.24(5), Sn2–Te4–Sn3: 86.78(5). Die Strukturparameter der anderen beiden  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Cluster sind ähnlich: C–Sn: 2.154(15)–2.25(2), Sn–Te: 2.7421(15)–2.9550(16), N–Sn: 2.319(11)–2.392(14), Te–Sn–Te: 92.10(4)–118.30(5), C–Sn–N: 74.6(6)–79.0(10), Sn–Te–Sn: 79.87(4)–87.36(4). Weitere ausgewählte Strukturparameter finden sich im kristallographischen Anhang dieser Arbeit auf Seite 249.

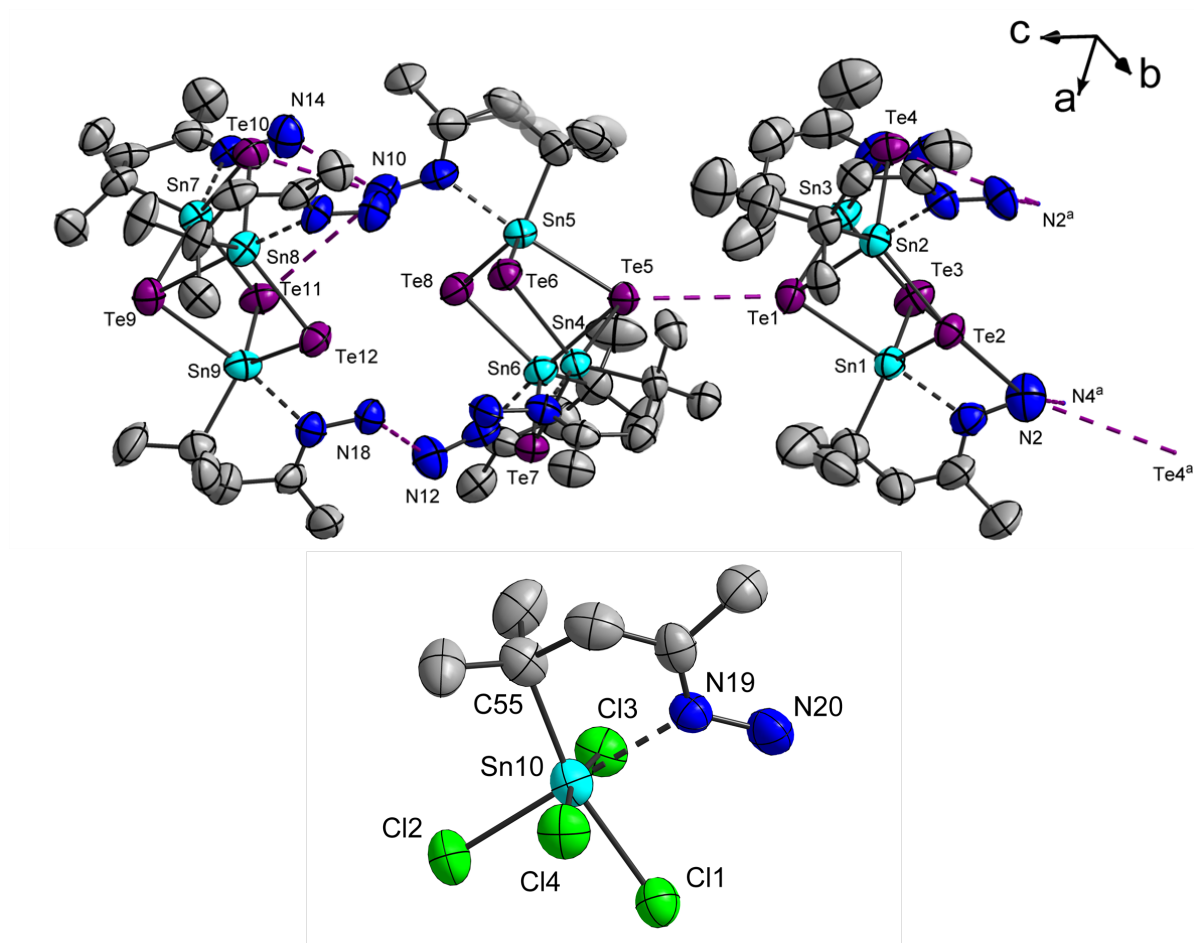


Abbildung 3.37: Molekülstruktur der drei  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen innerhalb der asymmetrischen Einheit (oben) sowie des  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anions (unten) in Verbindung **20** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Minorität der fehlgeordneten Teile ist transparent dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° des  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anions: C55–Sn10: 2.183(16), N19–Sn10: 2.319(11), Cl1–Sn10: 2.421(4), Cl2–Sn10: 2.431(4), Cl3–Sn10: 2.499(4), Cl4–Sn10: 2.526(4); C55–Sn10–N19: 78.5(5), C55–Sn10–Cl1: 164.7(4), N19–Sn10–Cl2: 177.0(3), Cl3–Sn10–Cl5: 169.56(14).



Tabelle 3.16: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **20** und **22** mit Defekt-Heterocuban-artigem Grundgerüst.

	<b>20</b>	<b>22</b>
C–Sn	2.154(15)–2.25(2)	2.186(6)–2.192(6)
Sn–Te	2.7421(15)–2.9550(16)	2.7551(6)–2.9222(6)
Sn···N	2.319(11)–2.392(14)	2.402(5)–2.412(5)
Sn–Te–Sn	79.87(4)–87.36(4)	79.723(15)–86.700(17)
C–Sn–N	74.6(6)–79.0(10)	74.10(19)–76.1(2)
Te–Sn–Te	92.10(4)–118.30(5)	92.638(17)–119.279(19)

genden am Beispiel des in Abbildung 3.36 dargestellten  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Clusters diskutiert. Neben langen Sn–Te-Bindungen zum zentralen  $\mu_3$ -Te-Atom (Sn–Te: 2.9018(14)–2.95030(18) Å) gibt es kürzere Sn–Te-Bindungen innerhalb des alternierenden Sn/Te-Sechsrings (Sn–Te: 2.7409(18)–2.7570(16) Å). Alle Sn-Atome besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung mit einem N-Atom und dem Te1-Atom auf den axialen Positionen (N–Sn–Te1: 174.7(3)–178.5(5)°). Ausgewählte Strukturparameter der Organozinn-tellurid-Cluster mit Defekt-Heterocuban-artigem Grundgerüst von Verbindungen **20** und **22**, welche in diesem Kapitel besprochen werden, sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Im  $[R^4SnCl_4]^-$ -Anion besitzt das Sn-Atom eine oktaedrische Koordinationsumgebung (siehe Abbildung 3.37, rechts). Die  $[(R^4Sn)_3Te_4]^+$ -Kationen sind durch Te···Te-Wechselwirkungen und N–H···N- (N2···N4<sup>a</sup>: 3.38(3) Å, N10···N14: 3.38(3) Å, N12···N18: 3.33(2) Å;  $[a] = -x, 1-y, -z$ ) sowie N–H···Te-Wasserstoffbrückenbindungen (N2···Te4<sup>a</sup>: 3.700(18) Å, N10···Te10: 3.700(18) Å, N10···Te11: 4.07(2) Å) zu einer sechsgliedrigen Kette verknüpft. Die Wechselwirkungen innerhalb der asymmetrischen Einheit sind in Abbildung 3.37, links, dargestellt. Die Te1···Te5-Distanz unterschreitet mit 4.0331(14) Å klar den VAN-DER-WAALS-Radius zweier Telluratome von 4.16 Å.<sup>[211]</sup> Die Anionen befinden sich rund um die sechsgliedrige Kette herum und treten mit ihr durch Sn···Te-, Te···Cl- und N–H···Cl-Kontakte in Wechselwirkung, woraus ein komplexes dreidimensionales Netzwerk resultiert.

Verbindung **21** kristallisiert in Form roter Nadeln in der orthorhombischen Raumgruppe *Ccca* mit den Zellparametern  $a = 15.5522(5)$  Å,  $b = 24.9456(9)$  Å,  $c = 22.7771(8)$  Å und  $V = 8836.6(5)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 8$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.38, oben, dargestellt. Der anorganische Kern der Organozinnsesquitellurid-Verbindung besitzt erneut ein Doppeldecker-artiges Strukturmotiv. Die Verzerrung innerhalb der Ebene

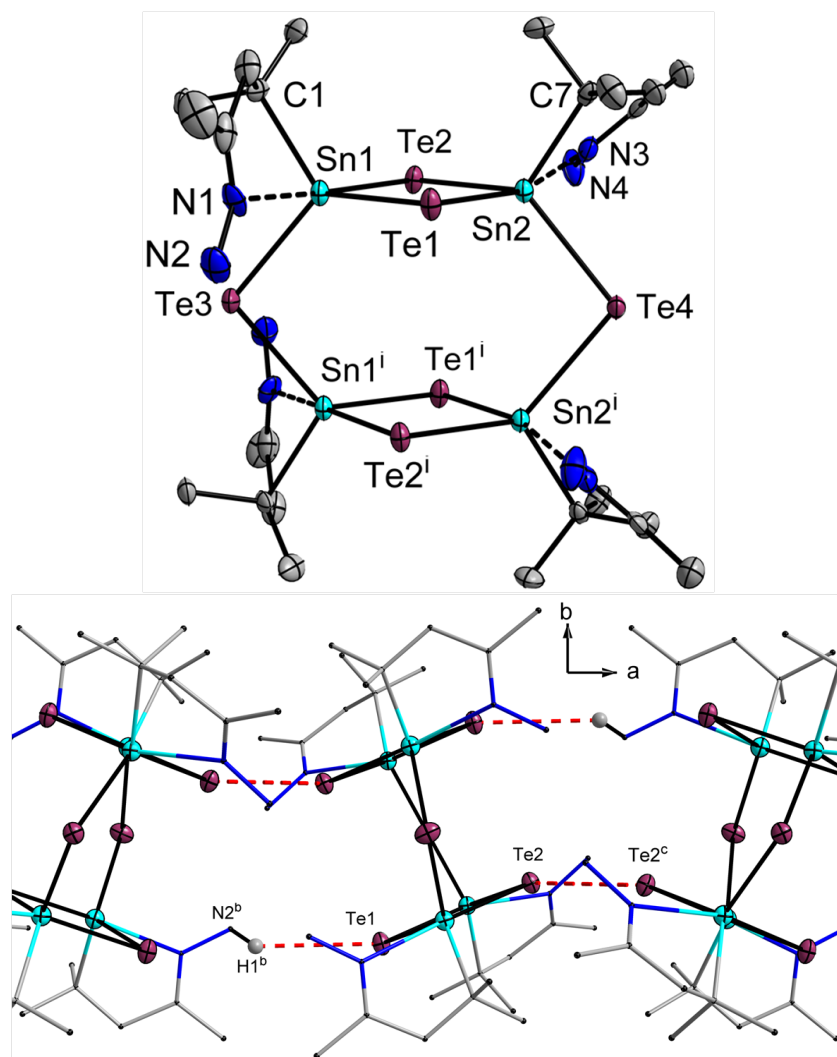


Abbildung 3.38: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **21** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Unten: Intermolekulare Te···Te- und N-H···Te-Wechselwirkungen entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.203(9), Sn1–Te1: 2.7339(9), Sn1–Te2: 2.8349(9), Sn1–Te3: 2.7512(8), N1–Sn1: 2.529(9), C7–Sn2: 2.196(10), Sn2–Te1: 2.8772(10), Sn2–Te2: 2.7219(9), Sn2–Te4: 2.7700(8), N3–Sn2: 2.540(9); Te1–Sn1–Te2: 94.35(3), Te1–Sn1–Te3: 126.11(3), Te2–Sn1–Te4: 103.31(3), C1–Sn1–N1: 71.3(4), N1–Sn1–Te2: 175.4(2), Te1–Sn2–Te2: 93.66(3), Te1–Sn2–Te4: 106.60(3), Te2–Sn2–Te4: 123.40(3), C7–Sn2–N3: 72.5(3), N3–Sn2–Te1: 165.76(19), Sn1–Te1–Sn2: 85.47(3), Sn1–Te2–Sn2: 86.52(3), Sn1–Te3–Sn1<sup>i</sup>: 102.92(4), Sn2–Te4–Sn2<sup>i</sup>: 101.53(4); Te2···Te2<sup>c</sup>: 3.5207(13), N4···N4<sup>d</sup>: 3.203(19), N4–H3···N4<sup>d</sup>: 127(11), N4···N3<sup>d</sup>: 3.440(12), N4–H3···N3<sup>d</sup>: 141(11), N2···Te1<sup>b</sup>: 3.851(10), N2–H1···Te1<sup>b</sup>: 137(11); [*i*] = 0.5–*x*, 1–*y*, *z*; [*b*] = –*x*, *y*, 1.5–*z*; [*c*] = 1–*x*, *y*, 1.5–*z*; [*d*] = –*x*+1, –*y*+1, –*z*+1.

Tabelle 3.17: Vergleich ausgewählter Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindungen **21**, **23** und **25** mit Doppeldecker-artigem Grundgerüst.

	<b>21</b>	<b>23</b>	<b>25</b>
C–Sn	2.193(10)–2.203(9)	2.213(6)–2.218(7)	2.203(5)–2.204(6)
Sn–Te	2.7219(9)–2.8772(10)	2.7461(7)–2.7567(6)	2.7391(5)–2.7629(5)
Sn···N	2.529(9)–2.540(9)	3.126(8)–3.130(8)	3.040(5)–3.254(5)
Sn–Te–Sn	85.47(3)–102.92(4)	82.50(2)–106.15(2)	81.48(2)–99.48(2)
C–Sn–N	71.3(4)–72.5(3)	67.9(2)–70.6(2)	67.1(2)–69.2(2)
Te–Sn–Te	93.66(3)–126.11(3)	97.379(19)–123.10(2)	98.15(2)–121.91(2)

der [Sn<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>]-Vierringe ( $\Sigma = 360.0^\circ$ ) ist stärker ausgeprägt als bei Verbindung **16**. Dies ist auf die stärkere N→Sn-Koordination im Vergleich zur O→Sn-Koordination in Verbindung **16** zurückzuführen. Die Sn–Te-Bindungen in *trans*-Position der N-Atome sind um 0.05 Å bis 0.10 Å länger als die anderen Sn–Te-Bindungen. In Verbindung **16** beträgt die Verlängerung der Sn–Te-Bindungen lediglich 0.02 Å bis 0.06 Å. Eine *C*<sub>2</sub>-Achse läuft durch die Atome Te<sub>3</sub> und Te<sub>4</sub>. Perpendikular zu dieser Achse wird der anorganische Kern verzerrt und die organischen Substituenten besitzen eine andere relative Orientierung als in Verbindung **16**. DFT-Rechnungen ergeben, dass die beobachtete Konformation des Clusters um 9.1 kJ/mol günstiger ist als in der hypothetischen Konformation von Verbindung **16**.<sup>10</sup> Umgekehrt ist die beobachtete Konformation von Verbindung **16** um 7.6 kJ/mol günstiger als in der hypothetischen Konformation von Verbindung **21**.

Ausgewählte Strukturparameter der in diesem Kapitel besprochenen Organozinn-tellurid-Verbindungen mit Doppeldecker-artigem Grundgerüst **21**, **23** und **25** sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Entlang der kristallographischen *a*-Achse bilden sich über intermolekulare Te···Te- und N–H···Te-Wechselwirkungen eindimensionale Ketten (siehe Abbildung 3.38, unten). Die Te<sub>2</sub>···Te<sub>2</sub><sup>c</sup>-Distanz ist mit 3.5207(13) Å sehr kurz. Sie kann auf sekundär bindende Wechselwirkungen zurückgeführt werden.<sup>[219]</sup> Durch zusätzliche N–H···N-Wechselwirkungen bildet sich ein zweidimensionales Netzwerk in der (101)-Ebene.

Im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum (187 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) zeigt die Verbindung eine Hochfeldverschiebung der Signale von etwa 100 ppm im Vergleich zu Verbindung **16**. Die chemische Verschiebung beträgt –680 ppm. Im <sup>125</sup>Te-NMR-Spektrum (158 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,

<sup>10</sup>Bei den quantenchemischen Rechnungen im Rahmen dieses Kapitels wurde insbesondere im Hinblick auf die Genauigkeit der Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen das B3LYP-Hybridfunktional verwendet.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

25 °C) sind zwei Signale präsent. Die Te-Atome innerhalb der  $[\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ -Vierringe besitzen eine chemische Verschiebung von 483 ppm, während die Te-Atome, welche die Vierringe verbrücken, eine deutlich ins höhere Feld verschobene chemische Verschiebung von –660 ppm besitzen. Diese Ergebnisse werden qualitativ durch DFT-Berechnungen bestätigt. Die im  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum gefundenen Signale sind zu breit, um Kopplungen der Kerne untereinander auflösen zu können. Die Breite der Signale stellt einen Hinweis auf dynamische Prozesse in Lösung dar.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindung entsprechen den Erwartungen.

Verbindung **22** kristallisiert zusammen mit einer Formeleinheit *n*-Hexan (**22**· $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) in Form roter Nadeln in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Zellparameter betragen  $a = 11.4360(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 21.7536(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.6477(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98.917(3)^\circ$  und  $V = 5566.1(4) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 4$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.39 dargestellt. Wie in Verbindung **19** kompensiert ein anorganisches  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion die Ladung des  $[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{Te}_4]^+$ -Kations. Das Sn-Atom des Anions liegt wiederum über der Defektstelle des Defekt-Heterocubans, sodass sich ein stark verzerrtes Heterocuban-Motiv bildet. Die Sn–Te-Distanzen innerhalb des Clusters sind mit 2.7551(6)–2.9222(6) Å deutlich geringer als zum  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion mit 3.7778(6)–3.8106(6) Å. Diese sekundären Sn···Te-Wechselwirkungen sowie N–H···Cl-Wechselwirkungen (N···Cl: 3.303(6)–3.415(5) Å) stabilisieren neben der elektrostatischen Attraktion zusätzlich das Strukturmotiv.

Erneut kommt es zu intermolekularen Te···Te-Wechselwirkungen. Im Kristallgitter liegen sich zwei  $\mu_3$ -Te-Atome (Te1 und Te1<sup>e</sup>;  $[e] = 2-x, 1-y, 1-z$ ) mit einer Distanz von 3.9476(8) Å gegenüber.

Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 149 Å, 25 °C) erkennt man für die Signale der Sn-Atome des  $[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{Te}_4]^+$ -Kations eine chemische Verschiebung von –626 ppm. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum ist das Signal des  $\mu_3$ -Te-Atoms mit einer chemischen Verschiebung von 449 ppm um etwa 1300 ppm zu tieferem Feld verschoben als die  $\mu$ -Te-Atome mit einer chemischen Verschiebung von –884 ppm.

Verbindung **23**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in Form roter Blöcke in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 1$ . Die Zellparameter betragen  $a = 12.6218(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.7680(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.9379(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 74.290(5)^\circ$ ,  $\beta = 79.858(5)^\circ$ ,  $\gamma = 61.521(4)^\circ$  und  $V = 1761.52(19) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.40 dargestellt. Obwohl das anorganische Grundgerüst der Verbindung eine Doppeldecker-artige Topologie besitzt, unterscheidet die Molekülstruktur der Verbindung maßgeblich von Verbindungen **16** oder **21**. Die Sn-Atome besitzen eine Koordinationszahl von vier und sind in einem tetraedrischen Arrangement koordiniert. Der sterisch anspruchsvolle organische Substitu-

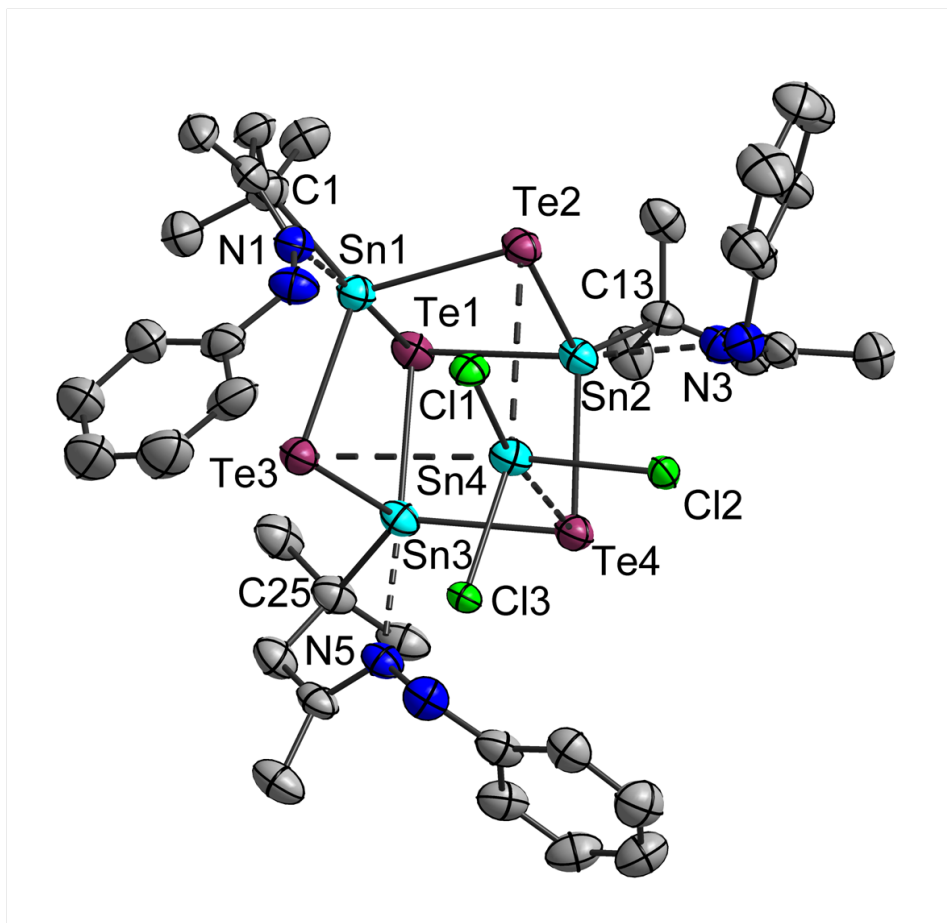


Abbildung 3.39: Molekülstruktur von Verbindung **22** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.190(6), Sn1–Te1: 2.9141(6), Sn1–Te2: 2.7668(6), Sn1–Te3: 2.7697(6), N1–Sn1: 2.402(5), C13–Sn2: 2.186(6), Sn2–Te1: 2.9222(6), Sn2–Te2: 2.7627(6), Sn2–Te4: 2.7587(6), N3–Sn2: 2.405(5), C25–Sn3: 2.192(6), Sn3–Te1: 2.9029(6), Sn3–Te3: 2.7580(6), Sn3–Te4: 2.7551(6), N5–Sn3: 2.412(5), Cl1–Sn4: 2.5055(17), Cl2–Sn4: 2.5081(16), Cl3–Sn4: 2.5109(15); Te1–Sn1–Te2: 92.728(17), Te1–Sn1–Te3: 92.980(16), Te2–Sn1–Te3: 117.311(19), C1–Sn1–N1: 76.1(2), N1–Sn1–Te1: 173.83(12), Te1–Sn2–Te2: 92.728(17), Te1–Sn2–Te3: 92.980(16), Te2–Sn2–Te4: 119.279(19), C13–Sn2–N3: 75.4(2), N3–Sn2–Te1: 172.64(12), Te1–Sn3–Te3: 93.471(17), Te1–Sn3–Te4: 95.048(17), Te3–Sn3–Te4: 116.201(18), C25–Sn3–N5: 74.10(19), N5–Sn3–Te1: 175.71(11), Sn1–Te1–Sn2: 80.973(15), Sn1–Te1–Sn3: 81.433(15), Sn2–Te1–Sn3: 79.723(15), Sn1–Te2–Sn2: 86.520(16), Sn1–Te3–Sn3: 86.700(17), Sn2–Te4–Sn3: 85.239(16); Sn4–Te2: 3.7778(6), Sn4–Te3: 3.8106(6), Sn4–Te4: 3.8032(6), Cl1–N2: 3.303(6), Cl2–N4: 3.336(5), Cl4–N6: 3.415(5), Te1–Te1<sup>e</sup>: 3.9476(8); [e] = 2–x, 1–y, 1–z.

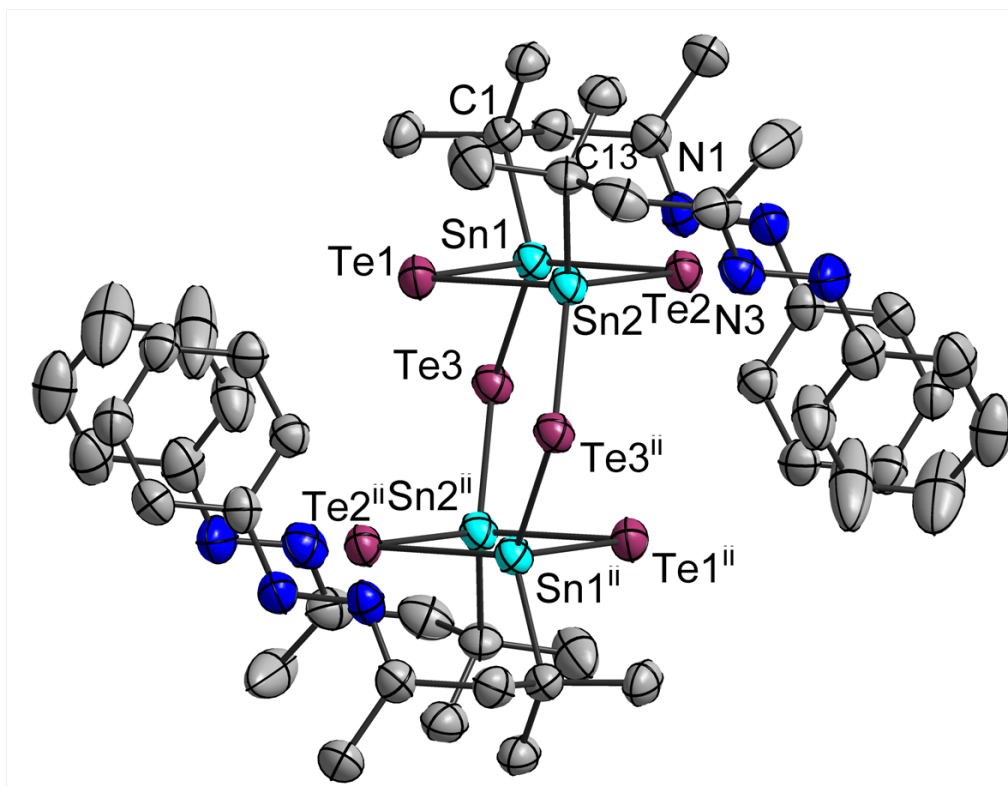


Abbildung 3.40: Molekülstruktur von Verbindung **23** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.213(6), Sn1–Te1: 2.7461(7), Sn1–Te2: 2.7515(6), Sn1–Te3: 2.7543(6), C13–Sn2: 2.218(7), Sn2–Te1: 2.7567(6), Sn2–Te2: 2.7509(7), Sn2–Te3<sup>ii</sup>: 2.7524(7); Te1–Sn1–Te2: 97.615(19), Te1–Sn1–Te3: 108.64(2), Te2–Sn1–Te3: 121.51(2), Te1–Sn2–Te2: 97.379(19), Te1–Sn2–Te3<sup>ii</sup>: 106.15(2), Te2–Sn2–Te3<sup>ii</sup>: 123.10(2), Sn1–Te1–Sn2: 82.497(18), Sn1–Te2–Sn2: 82.504(18), Sn1–Te3–Sn2<sup>ii</sup>: 100.73(2); [ii] = 2–x, –y, –z.

ent verhindert anscheinend eine weitere N...Sn-Annäherung. Die beobachteten N...Sn-Distanzen sind mit 3.126(8) Å (N1...Sn1) und 3.130(8) Å (N3...Sn2) größer als die C...Sn-Distanzen, besetzen allerdings noch immer die „*trans*“-Positionen einer *pseudo* trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung (N1–Sn1–Te: 168.72(12)°, N3–Sn2–Te1: 173.11(12)°). Die *ipso*-C-Atome von C1 und C13 besitzen geringere C...Sn-Distanzen als 3.1 Å, woraus sich Polyeder mit einer höheren Anzahl an Vertices ergeben würden. Aufgrund der fehlenden N→Sn-Koordination sind die Sn–Te-Bindungslängen mit 2.7461(7)–2.7567(6) Å sehr ähnlich. Die organischen Substituenten der beiden [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>]-Einheiten zeigen jeweils in entgegengesetzte Richtungen und bewirken so eine ausreichende kinetische Stabilisierung des Clusterkerns.

Verbindung **24** kristallisiert in Form gelber Blöcke in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit *Z* = 2. Die Zellparameter betragen *a* = 8.0349(3) Å, *b* = 10.4031(6) Å, *c* = 20.4275(13) Å, β = 101.565(4)° und *V* = 1672.83(16) Å<sup>3</sup>. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.41, links, dargestellt. Ein zentraler [Sn<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>]-Ring verbindet zwei *C,N,S*-tridentate Liganden miteinander. Das π-System der organischen Substituenten ist delokalisiert und lässt sich in der tautomeren Thiol-Form des Liganden beschreiben.

Die Molekülstruktur von Verbindung **24** ist analog zu der homologen Schwefelverbindung [(R<sup>6</sup>Sn)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>].<sup>[85]</sup> Erneut besitzen die Sn-Atome eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung mit N- und Te-Atomen auf den axialen Positionen. Im Vergleich zu den Schwefelverbindungen führt der stärkere *trans*-Effekt der Te-Atome zu einer Vergrößerung der N...Sn-Distanz auf 2.293(5) Å, welche bei der Schwefelverbindung 2.337(5) Å beträgt.

In NMR-spektroskopischen Experimenten von Verbindung **24** in Lösung wird jeweils ein doppelter Signalsatz gefunden. Beispielsweise sind im <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrum (187 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C) zwei Signale bei chemischen Verschiebungen von –601 ppm und –605 ppm mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 1:1 zu finden. Ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht, wie von BARBORA MAIRYCHOVÁ *et al.* für die Verbindung [R(Bu)Sn)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>] (R = 2,6-(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) beobachtet,<sup>[67]</sup> kann durch DFT-Berechnungen der NMR-chemischen Verschiebungen ausgeschlossen werden, da sie zu einer signifikanten Hochfeldverschiebung von ungefähr 300 ppm führen würde. Stattdessen besitzt Verbindung **24** in der *cis*-Anordnung der organischen Liganden (siehe Schema 3.13) eine um lediglich 5.2 kJ/mol höhere Energie als in der *trans*-Anordnung, welche im Kristall gefunden wurde. Die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebung des *trans*-Isomers ergibt eine Hochfeldverschiebung von 4 ppm gegenüber dem *cis*-Isomer. Auf Grundlage dieser Ergebnisse kann angenommen werden, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht

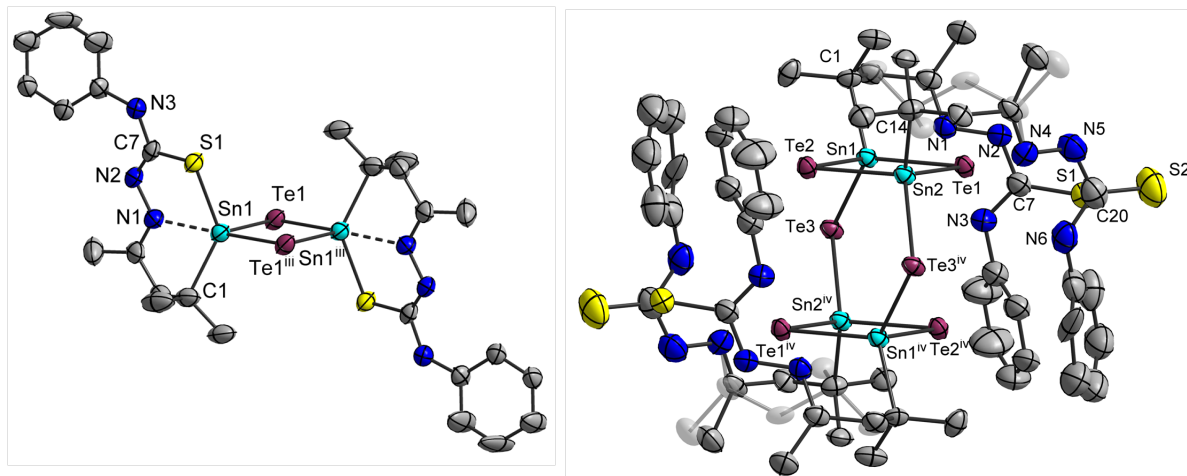


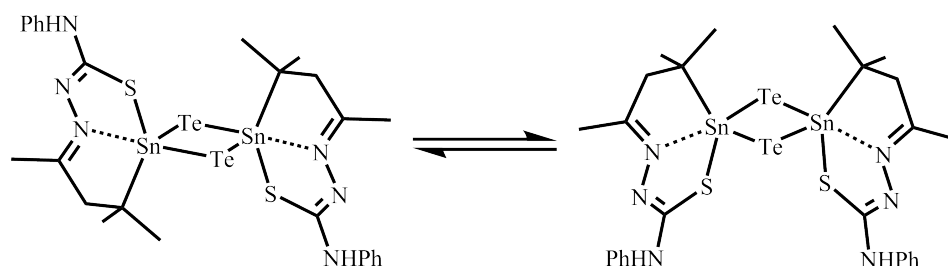
Abbildung 3.41: Molekülstrukturen von Verbindungen **24** (links) und **25** (rechts) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Minorität der fehlgeordneten Teile ist transparent dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **24**: C1–Sn1: 2.191(7), Sn1–Te1: 2.7256(6), Sn1–Te1<sup>iii</sup>: 2.8510(7), S1–Sn1: 2.4687(15), N1–Sn1: 2.293(5), C7–N2: 1.298(8), C7–N3: 1.368(7), C7–S1: 1.769(6); Te1–Sn1–Te1<sup>iii</sup>: 98.878(17), C1–Sn1–N1: 75.8(2), C1–Sn1–S1: 129.75(18), C1–Sn1–Te1: 112.18(18), C1–Sn1–Te1<sup>iii</sup>: 103.1(2), N1–Sn1–S1: 74.25(12), N1–Sn1–Te1<sup>iii</sup>: 160.70(13), Sn1–Te1–Sn1<sup>iii</sup>: 81.122(17); [<sup>iii</sup>] = 1–x, –y, 1–z.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **25**: C1–Sn1: 2.203(5), Sn1–Te1: 2.7446(5), Sn1–Te2: 2.7567(5), Sn1–Te3: 2.7546(5), C14–Sn2: 2.204(6), Sn2–Te1: 2.7391(5), Sn2–Te2: 2.7464(5), Sn2–Te3<sup>iv</sup>: 2.7629(5), C7–N2: 1.362(9), C7–N3: 1.334(9), C7–S1: 1.683(7), C20–N5: 1.404(12), C20–N6: 1.352(11), C20–S2: 1.663(9); Te1–Sn1–Te2: 98.151(16), Te1–Sn1–Te3: 121.912(18), Te2–Sn1–Te3: 108.553(16), Te1–Sn2–Te2: 98.533(16), Te1–Sn2–Te3<sup>iv</sup>: 117.789(18), Te2–Sn2–Te3<sup>iv</sup>: 110.984(16), Sn1–Te1–Sn2: 81.830(15), Sn1–Te2–Sn2: 81.479(15), Sn1–Te3–Sn2<sup>iv</sup>: 99.485(16); N2–O1: 2.820(8), N2–H2–O1: 155(8), O1–S1<sup>f</sup>: 3.266(6), O1–H1–S1<sup>f</sup>: 154(10); [<sup>iv</sup>] = 1–x, 1–y, 1–z; [<sup>f</sup>] = –x+1, y–0.5, –z+0.5.



zwischen dem *trans*- und *cis*-Isomer existiert, welches die Verdopplung der NMR-Signale induziert. In beiden Isomeren besitzen die organischen Liganden chemisch äquivalente C-, H- und Sn-Atome.



Schema 3.13: *Trans*- (links) und *cis*-Isomer (rechts) von Verbindung **24**. Das *cis*-Isomer besitzt nach DFT-Berechnungen eine um 5.2 kJ/mol höhere Energie und eine Hochfeldverschiebung im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von 4 ppm.

In Verbindung **25** liegen die organischen  $\text{HR}^6$ -Substituenten in der tautomeren Thion-Form als monodentater organischer Ligand vor. Verbindung **25**·2MeOH kristallisiert in Form roter Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 2$ . Die Zellparameter betragen  $a = 11.2842(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.4743(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.4757(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.777(2)^\circ$  und  $V = 3629.30(16) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.41, rechts, dargestellt. Wie in Verbindung **23** besitzen die Sn-Atome eine tetraedrische Koordinationsumgebung mit ähnlichen Strukturparametern des anorganischen Kerns. Der nukleophile Charakter der Thiongruppen reicht nicht aus, die Te-Atome des anorganischen Kerns zu substituieren. Stattdessen zeigen sie vom Kern des Clusters weg und stehen für intermolekulare Wechselwirkungen zur Verfügung, welche ein Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk innerhalb der (100)-Ebene ergeben.

Farblose Platten von Verbindung **26**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $Z = 4$ . Die Zellparameter betragen  $a = 7.2831(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 22.8035(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.2834(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.845(6)^\circ$  und  $V = 2537.0(3) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.42, links, dargestellt. Die Verbindung besteht aus einem  $[\text{Sn}_2\text{-TeCl}_3]$ -Kern mit einem pentadentaten  $\text{HR}^7$ -Liganden. Die Sn–Te-Bindungslängen sind mit  $2.7346(12) \text{ \AA}$  (Sn1–Te1) und  $2.7290(12) \text{ \AA}$  (Sn2–Te1) leicht länger und der Sn1–Te1–Sn2-Winkel ist mit  $94.11(3)^\circ$  leicht spitzer als in Verbindung **13**. Die Sn-Atome besitzen jeweils eine Koordinationszahl von fünf. Sn1 besitzt dabei eine trigonal-bipyramidale und Sn2 eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung. Der  $\tau$ -Parameter erlaubt die Quantifizierung des strukturellen Kontinuums zwischen einer idealen trigonal-bipyramidalen ( $\tau = 1$ ) und einer ideal quadratisch-pyramidalen ( $\tau = 0$ ) Koordinati-

onsumgebung.<sup>[220]</sup> In diesem Fall beträgt der  $\tau$ -Parameter für Sn1 0.82. Cl1 und N1 besetzen die axialen Positionen. Der  $\tau$ -Parameter für Sn2 beträgt 0.02. Die basalen Positionen werden von C7, N2, N3 und Te1, die apikale Position wird von Cl3 besetzt. Das N2-Atom des organischen HR<sup>7</sup>-Substituenten ist deprotoniert, was durch die kurze N2–Sn2-Distanz von 2.142(8) Å hervortritt. Die Deprotonierung des Liganden an Sn2 ist ursächlich für das im Vergleich zu Sn1 verschiedene Koordinationarrangement, wie auch am Beispiel von Verbindung **28** gezeigt werden wird.

Die organischen Substituenten verfügen im Kristall über selbstkomplementäre N–H $\cdots$ O-Wechselwirkungen (O2 $\cdots$ N4<sup>g</sup>: 2.801(10) Å; [g] = –x, 1–y, 1–z; Wasserstoffatome wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden). Die Bildung komplementärer N–H $\cdots$ O-Wechselwirkungen wird bei der Diskussion der Struktur von Verbindung **28** erneut aufgegriffen.

Gelbe Blöcke von Verbindung **27**·1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit *Z* = 8. Die Zellparameter betragen *a* = 34.533(2) Å, *b* = 11.3986(4) Å, *c* = 32.791(2) Å,  $\beta$  = 139.003(3)° und *V* = 8467.5(8) Å<sup>3</sup>. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abbildung 3.42, rechts, dargestellt. Alle Sn-Atome besitzen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Die zentrale Einheit der Verbindung stellt ein asymmetrischer Sn–Te–Sn–Cl-Vierring dar. Die Sn–Te-Bindungslängen innerhalb des Vierrings betragen 2.7683(10) Å (Sn1–Te1) und 2.7498(11) Å (Sn2–Te1), die Sn–Cl-Bindungslängen belaufen sich auf 2.655(3) Å (Sn1–Cl1) und 2.499(3) Å (Sn2–Cl1). Der Sn1–Te1–Sn2-Winkel ist mit 92.48(3)° erwartungsgemäß spitzer als der Sn1–Cl1–Sn2-Winkel mit 93.17(8)°.

Die pentadentaten HR<sup>7</sup>- und HR<sup>8</sup>-Substituenten verknüpfen den anorganischen Sn–Te–Sn–Cl-Vierring mit Sn3. Die organischen Substituenten sind an den Positionen N4 und N8 deprotoniert unter Knüpfung von Sn–N-Bindungen. Die Deprotonierung von N8 führt dazu, dass im Gegensatz zu allen anderen diskutierten Strukturen in dieser Arbeit ein Sn–C–C–C–N–N-Sechsring anstatt eines Fünfrings gebildet wird. Der organische Substituent HR<sup>8</sup> kondensiert bemerkenswerterweise mit keiner weiteren Ketongruppe einer R<sup>1</sup>-Einheit. Stattdessen koordiniert der HR<sup>8</sup>-Ligand als  $\eta^2$ -Chelatligand an Sn3.

Rote Blöcke von Verbindung **28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisieren in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit *Z* = 4. Die Zellparameter betragen *a* = 18.5622(9) Å, *b* = 21.6960(8) Å, *c* = 26.6656(10) Å,  $\alpha$  = 68.646(3)°,  $\beta$  = 79.599(3)°,  $\gamma$  = 75.079(3)° und *V* = 9619.4(7) Å<sup>3</sup>. Die Kristalle zersetzen sich in inertem Öl rasch zu **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (siehe unten). Aufgrund der resultierenden limitierten Qualität des Röntgenbeugungsexperimentes kann im Rahmen dieser Arbeit lediglich ein Modell der Kristallstruktur präsentiert werden, welches die

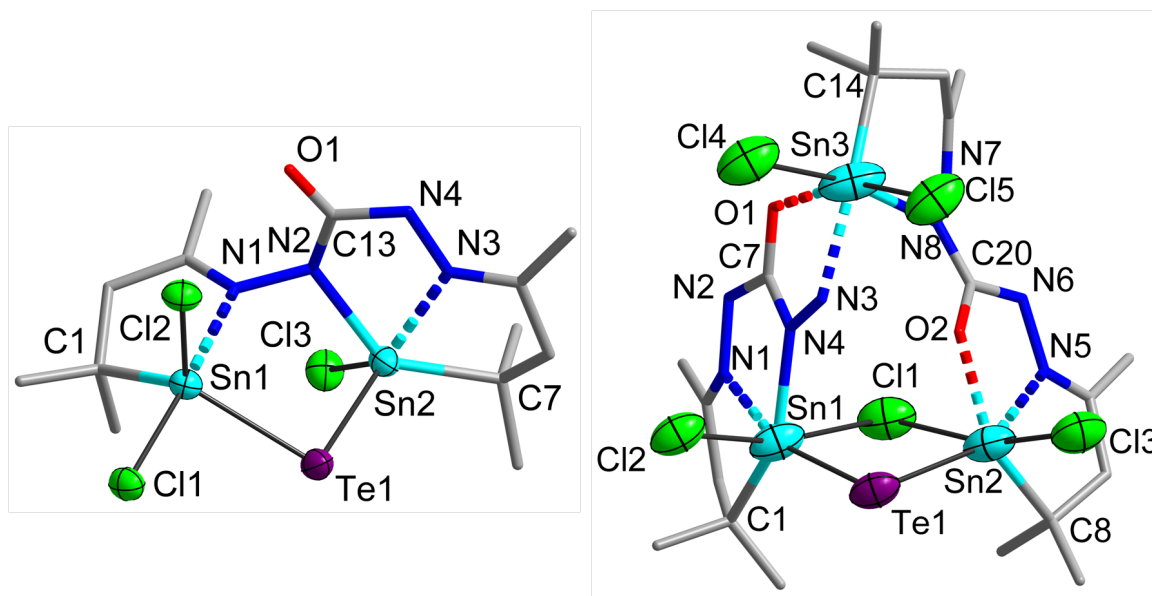


Abbildung 3.42: Molekülstrukturen von Verbindungen **26** (links) und **27** (rechts) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Organische Substituenten sind als Stäbe dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **26**: C1–Sn1: 2.185(10), Cl1–Sn1: 2.469(3), Cl2–Sn1: 2.382(2), N1–Sn1: 2.331(7), Sn1–Te1: 2.7346(12), C7–Sn2: 2.174(11), Cl3–Sn: 2.411(3), N2–Sn2: 2.142(8), N3–Sn2: 2.278(8), Sn2–Te1: 2.7290(12); C1–Sn1–N1: 76.7(3), N1–Sn1–Cl1: 176.8(2), C7–Sn2–N2: 137.5(3), C7–Sn2–N3: 75.2(3), N2–Sn2–N3: 69.2(3), N3–Sn2–Cl3: 136.5(2), Sn1–Te1–Sn2: 94.11(3);  $\tau(\text{Sn1})$ : 0.82,  $\tau(\text{Sn2})$ : 0.02; O2–N4<sup>g</sup>: 2.801(10);  $[g] = -x, 1-y, 1-z$ .

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **27**: C1–Sn1: 2.205(12), Cl1–Sn1: 2.655(3), Cl2–Sn1: 2.499(3), N1–Sn1: 2.287(8), N4–Sn1: 2.197(8), Sn1–Te1: 2.7683(10), C8–Sn2: 2.244(10), Cl1–Sn2: 2.499(3), Cl3–Sn2: 2.417(4), N5–Sn2: 2.220(9), Sn2–Te1: 2.7498(11), C14–Sn3: 2.176(11), Cl4–Sn3: 2.487(4), Cl5–Sn3: 2.406(3), N3–Sn3: 2.269(9), N8–Sn3: 2.306(10); C1–Sn1–N1: 76.1(3), C1–Sn1–N4: 145.6(3), N1–Sn1–N4: 69.5(3), N1–Sn1–Te1: 161.3(3), C8–Sn2–N5: 77.7(4), C8–Sn2–O2: 147.8(4), N5–Sn2–O2: 70.1(3), N5–Sn2–Te1: 154.3(2), C14–Sn3–N8: 88.8(4), O1–Sn3–N3: 72.4(3), C14–Sn3–N3: 168.2(4), Sn1–Cl1–Sn2: 93.17(8), Sn1–Te1–Sn2: 92.48(3).

Konnektivität der Verbindung wiedergibt (siehe Abbildung 3.44, oben). Die strukturellen Details der Verbindung werden nicht diskutiert. Innerhalb der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei  $[\text{R}^1(\text{HR}^7)(\text{H}_2\text{R}^7)_2\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4]$ -Clustermoleküle, welche von insgesamt 10 Molekülen Dichlormethan umgeben sind. Die Molekülstruktur der beiden Cluster innerhalb der asymmetrischen Einheit ist nahezu identisch.

Kristalle von Verbindung **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> konnten durch Kristall-Kristall-Transformation (engl.: *single-crystal-to-single-crystal (SCSC) transformation*) aus **28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewonnen werden, indem die Kristalle über einen Zeitraum von 24 Stunden in inertem Öl gelagert wurden. Drei Moleküle Dichlormethan werden pro Formeleinheit an das umgebene Öl abgegeben. Im Lichtmikroskop sind Risse in den gewonnenen Kristallen sichtbar. Sie eigneten sich trotzdem für die Einkristallröntgenstrukturaufklärung und ergaben ein homogenes Beugungsbild. Vermutlich vollzieht sich die Kristall-Kristall-Transformation sehr rasch, sodass sie schon nach wenigen Sekunden in inertem Öl einen Teil des Kristalls transformiert. Die geringe Qualität des Datensatzes von **28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist das Resultat. Verbindung **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$ . Die Zellparameter betragen  $a = 15.4273(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 16.5614(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.9402(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 66.268(4)^\circ$ ,  $\beta = 82.149(4)^\circ$ ,  $\gamma = 73.093(4)^\circ$  und  $V = 4461.2(4) \text{ \AA}^3$ . Der Verlust von etwa  $348 \text{ \AA}^3$  Volumen pro Clustermolekül bei der Kristall-Kristall-Transformation stimmt mit dem Volumen von drei Molekülen Dichlormethan überein. Das Suspendieren von Kristallen von **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führte nicht zur Bildung von Kristallen von **28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, sondern zur Zersetzung der Kristalle. Die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist in Abbildung 3.43 dargestellt, ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur befindet sich in Abbildung 3.44, unten.

Verbindung **28** basiert auf einem  $[\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4]$ -Rückgrat, das durch zwei  $\text{H}_2\text{R}^7$ - und einen  $\text{HR}^7$ -Liganden vernetzt wird. Sn3 besitzt einen  $\text{R}^1$ -Liganden und wird mit keinem weiteren Sn-Atom über den organischen Liganden verknüpft. Das anorganische Rückgrat besteht aus einer Kette, in welcher Sn1, Sn2 und Sn7 an Cl-Atome gebunden sind. Die anorganische  $[\text{Sn}_7\text{Te}_8]$ -Kette besteht aus einer Sequenz von einer  $[\text{Sn}_2\text{Te}]$ -Einheit, zwei  $[\text{Sn}_2\text{Te}_2]$ -Vierringen und einem weiteren Sn-Atome, welche jeweils durch  $\mu$ -Te-Atome verknüpft werden. Die Sn-Atome verfügen über verschiedene Koordinationsmodi. Sn1 ( $\tau = 0.34$ ), Sn2 ( $\tau = 0.44$ ), Sn3 ( $\tau = 0.96$ ) und Sn6 ( $\tau = 0.84$ ) besitzen eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Erneut bewirkt die Deprotonierung des  $\text{HR}^7$ -Liganden eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung an Sn7 ( $\tau = 0.16$ ). Die Atome Sn4 und Sn5 besitzen eine tetraedrische Koordinationsumgebung.

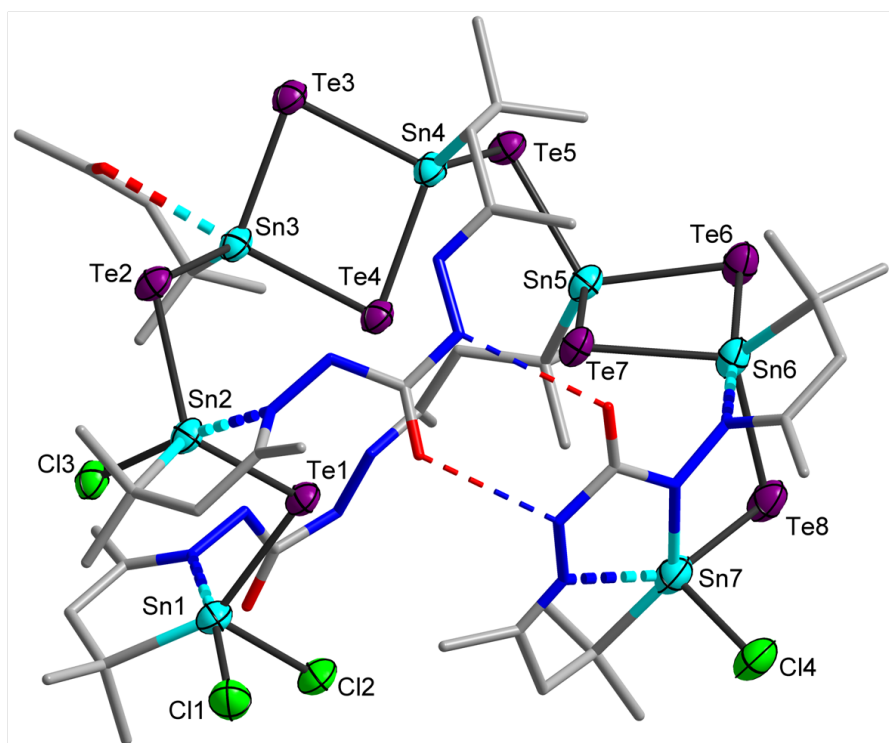


Abbildung 3.43: Molekülstruktur des Clusters in Verbindung **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Organische Substituenten sind als Stäbe dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.207(12), Cl1–Sn1: 2.464(3), Cl2–Sn1: 2.396(3), N1–Sn1: 2.343(9), Sn1–Te1: 2.7524(11), C14–Sn2: 2.190(11), Cl3–Sn2: 2.521(3), N5–Sn2: 2.382(9), Sn2–Te1: 2.7317(9), Sn2–Te2: 2.7371(9), C27–Sn3: 2.207(10), O2–Sn3: 2.695(9), Sn3–Te2: 2.7533(10), Sn3–Te3: 2.7413(10), Sn3–Te4: 2.8066(9), C20–Sn4: 2.223(10), Sn4–Te3: 2.7739(10), Sn4–Te4: 2.7440(10), Sn4–Te5: 2.7723(10), C7–Sn5: 2.228(10), Sn5–Te5: 2.7514(9), Sn5–Te6: 2.7395(11), Sn5–Te7: 2.7510(10), C33–Sn6: 2.208(13), N9–Sn6: 2.341(10), Sn6–Te6: 2.8822(12), Sn6–Te7: 2.7668(10), Sn6–Te8: 2.7683(11), C39–Sn7: 2.208(14), N10–Sn7: 2.158(10), N11–Sn7: 2.336(10), Cl4–Sn7: 2.374(3), Sn7–Te8: 2.7743(12); C1–Sn1–N1: 76.4(4), C14–Sn2–N5: 75.3(4), Te1–Sn2–Te2: 121.57(3), Te2–Sn3–Te3: 111.73(3), Te2–Sn3–Te4: 104.27(3), Te3–Sn3–Te4: 96.61(3), Te3–Sn4–Te4: 97.31(3), Te3–Sn4–Te5: 108.69(3), Te4–Sn4–Te5: 107.90(3), Te5–Sn5–Te6: 112.82(4), Te5–Sn5–Te7: 112.79(3), Te6–Sn5–Te7: 98.64(3), Te6–Sn6–Te7: 94.94(3), Te6–Sn6–Te8: 102.12(3), Te7–Sn6–Te8: 108.31(4), C39–Sn7–N11: 74.2(4), N10–Sn7–N11: 69.5(4), N10–Sn7–C39: 141.4(4), Sn1–Te1–Sn2: 93.71(3), Sn2–Te2–Sn3: 100.38(3), Sn3–Te3–Sn4: 83.21(3), Sn3–Te4–Sn4: 82.56(3), Sn4–Te5–Sn5: 93.47(3), Sn5–Te6–Sn6: 81.19(3), Sn5–Te7–Sn6: 83.10(3), Sn6–Te8–Sn7: 93.21(3).

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die organischen  $\text{H}_2\text{R}^7$ -Liganden verknüpfen die Atome Sn1 mit Sn5 und Sn2 mit Sn4 kovalent. Der  $\text{HR}^7$ -Ligand verknüpft die Atome Sn6 mit Sn7. Durch die Verknüpfung des anorganischen Rückgrats mit organischen Liganden ergeben sich 14- bis 20-gliedrige Ringe. Intramolekulare  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen zwischen einem  $\text{H}_2\text{R}^7$  und dem  $\text{HR}^7$ -Substituenten bilden eine molekulare Kapsel ( $\text{N8}\cdots\text{O4}$ : 2.911(12) Å,  $\text{N13}\cdots\text{O3}$ : 2.869(11) Å). Darüber hinaus gibt es komplementäre intermolekulare  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen des verbleibenden  $\text{H}_2\text{R}^7$ -Liganden, welche zu einer Dimerisierung im Kristallgitter führen ( $\text{O1}\cdots\text{N4}^e$ : 2.827(11) Å;  $[e] = 1-x, -y, 1-z$ ).

Sowohl die Sn-Te-Bindungslängen (Sn-Te: 2.7317(9)–2.8822(12) Å) als auch die Sn-Te-Sn-Winkel (Sn-Te-Sn: 81.19(3)–100.38(3)°) liegen in den erwarteten Bereichen. An der inneren Seite des anorganischen  $[\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4]$ -Rückgrats kommt es zu kurzen  $\text{Te}\cdots\text{Te}$ -Kontakten ( $\text{Te1-Te4}$ : 3.4996(10) Å,  $\text{Te4-Te7}$ : 3.5417(10) Å).

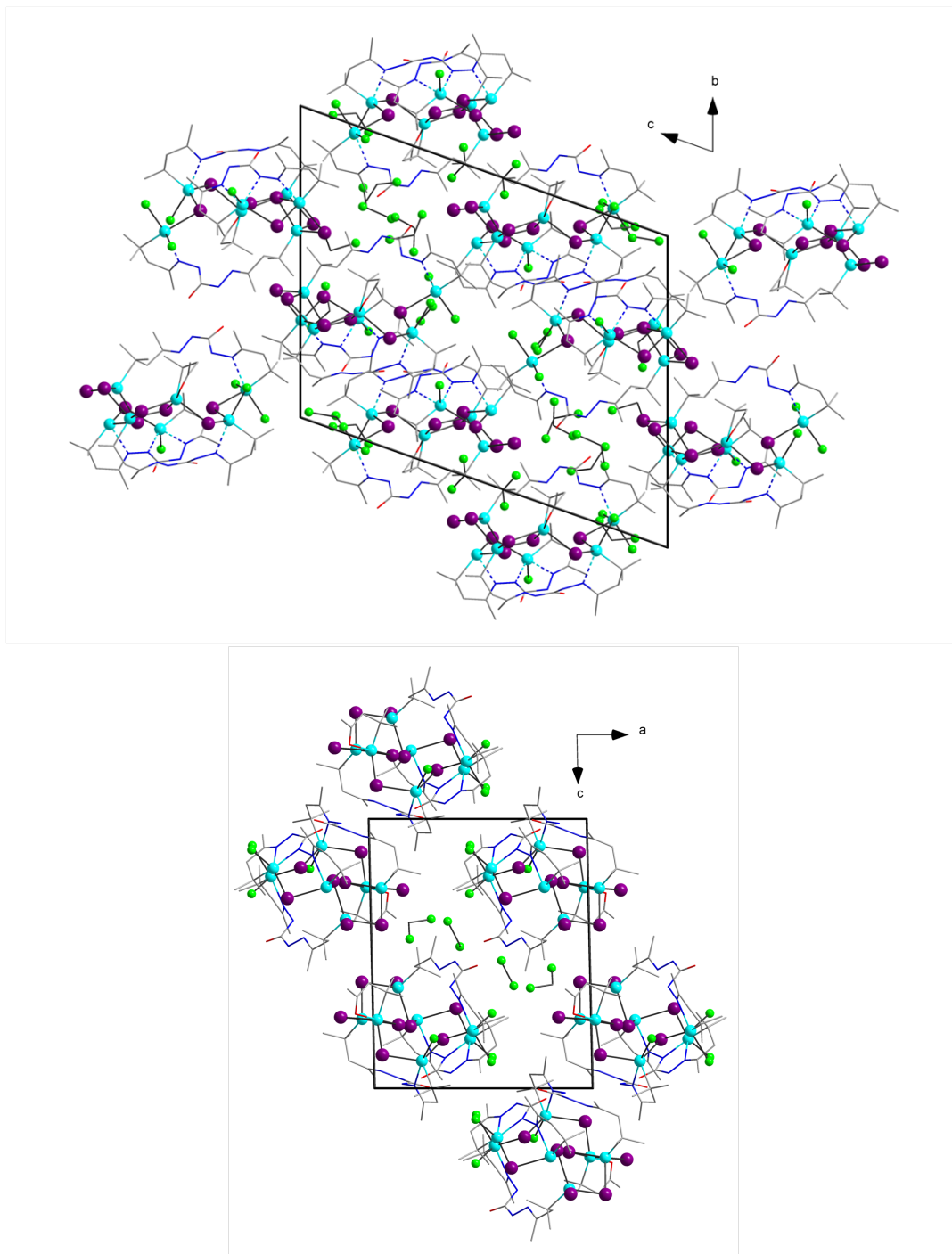


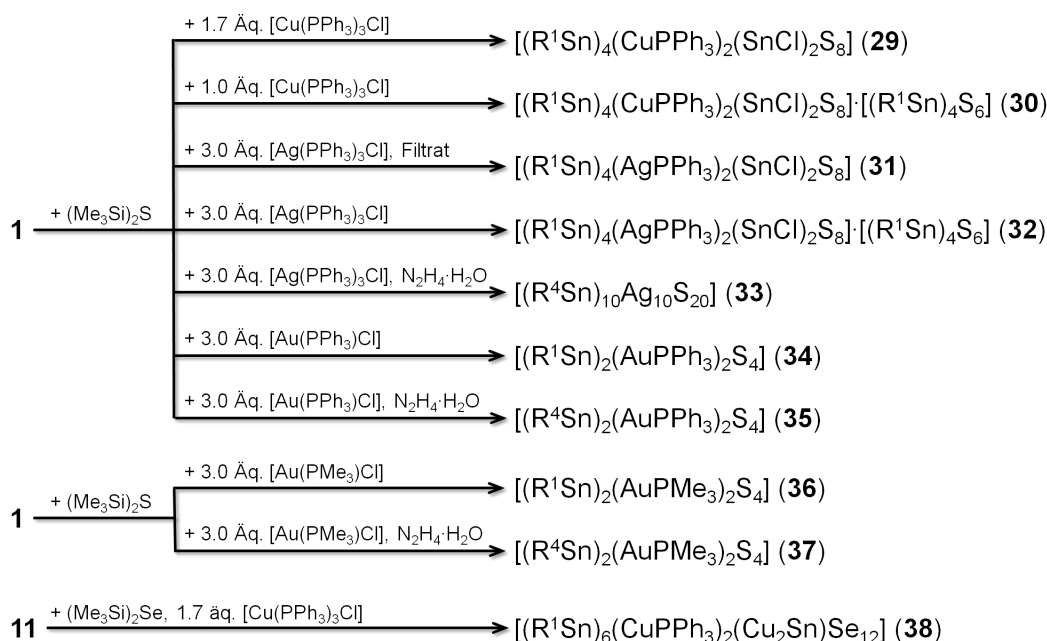
Abbildung 3.44: Ausschnitt aus den Kristallstrukturen von **28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entlang der kristallographischen *a*-Achse (oben) und **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entlang der kristallographischen *b*-Achse (unten) im Kugel-Stab Modell. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

## 3.8 Darstellung von Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Clustern

Die Organozinnsulfid-Verbindung  $[(R^1Sn)_3S_4Cl]$  (**1**) stellte sich als gute Ausgangsverbindung zur Bildung von ternären Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Komplexen heraus. Die grundlegende Synthesestrategie zur Bildung und Derivatisierung der ternären Cluster wurde bereits in Schema 3.1 auf Seite 15 dieser Arbeit dargestellt. Die Isolierung der Verbindungen gelang durch systematische Variation der Stöchiometrie der verwendeten Reagenzien und Reaktionsbedingungen. Die Reaktion von Verbindung **1** in Dichlormethan mit den Münzmetall-Komplexen  $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ ,  $[Ag(PPh_3)_3Cl]$  oder  $[Au(PPh_3)Cl]$  unter zusätzlicher Zugabe von  $(Me_3Si)_2S$  und anschließendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Bildung von  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  (**29**),  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**30**),  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  (**31**),  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**32**) und  $[(R^1Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4]$  (**34**). Die *in situ*-Reaktion mit Hydrazinhydrat führte zur Darstellung von  $[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}]$  (**33**) und  $[(R^4Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4]$  (**35**) in kristalliner Form.<sup>[221]</sup> Die Reaktion der Organozinnselenid-Verbindung  $[(R^1Sn)_3Se_4Cl]$  (**6**) mit  $[Cu(PPh_3)_3Cl]$  und  $(Me_3Si)_2Se$  führte zur Darstellung von  $[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}]$  (**38**). Die Variation des Phosphans unter Verwendung von  $PMe_3$  anstelle von  $PPh_3$  führte zur Isolierung von  $[(R^1Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$  (**36**) und  $[(R^4Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$  (**37**). Die Cluster besitzen unterschiedliche Topologie und Zusammensetzung, je nach Wahl des organischen Substituenten, Phosphans und Münzmetalls. Schema 3.14 fasst die in dieser Arbeit dargestellten Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Komplexe zusammen. In Kapitel 3.8.1 wird im Folgenden über die Synthese und Charakterisierung der Münzmetall-Organozinnsulfid-Komplexe **29–37** berichtet, Kapitel 3.8.2 stellt den Münzmetall-Organozinnselenid-Komplexe **38** detailliert vor. Die Präsentation der photophysikalische Untersuchungen an Verbindungen **7**, **34** und **35** erfolgt in Kapitel 3.8.3. Die Verbindungen besitzen jeweils ein  $[(R^{1,2}Sn)_2S_2]$ -Grundgerüst. Die Substitution mit Cl- beziehungsweise  $[S-Au-PPh_3]$ -Gruppen erlaubt Aussagen über den spezifischen Einfluss der Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften der Organozinnsulfid-Verbindungen.

Es konnten bislang keine ternären Münzmetall-Organozinntellurid-Verbindungen erhalten werden, trotz umfangreicher Versuche insbesondere mit den Münzmetall-Komplexen  $[Ag(PPh_3)_3Cl]$ ,  $[Au(PPh_3)Cl]$  und  $[Au(PMe_3)Cl]$ , systematischer Variation der eingesetzten Reagenzien, Konzentrationen und Reaktionsbedingungen sowie Einsatz verschiedener Phosphan-Substituenten. Ohne die Zugabe von  $(Me_3Si)_2Te$  oder nur geringe





Schema 3.14: Darstellung der Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Komplexe **29–38**. Die Angabe der Zugabe von Moläquivalenten (Äq.) bezieht sich auf den binären Komplex **1** bzw. **11**.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ) wurde jeweils im Überschuss zugegeben.

Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  wurden nur die bekannten binären Verbindungen erhalten. Die Zugabe mehrerer Moläquivalente von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  pro eingesetztem Clustermolekül führte zur Zersetzung und Bildung eines Niederschlags des entsprechenden Übergangsmetalltellurids. Auch die Verwendung des gemischt substituierten  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{PhTe}$  führte nicht zum Erfolg. Möglicherweise hemmt der metastabile Charakter der Organozinntelluride, die zu schnelle Bildung großer aggregierter Cluster mit verminderter Kristallisationsneigung oder das Vorliegen vieler verschiedener Cluster in Lösung die Kristallisation entsprechender Verbindungen.

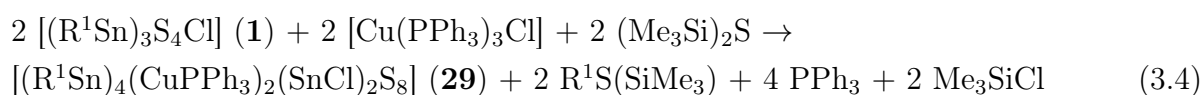
### 3.8.1 Darstellung von Münzmetall-Organozinnsulfid-Clustern

Die Reaktion von Verbindung **1** in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 1.7 Moläquivalenten  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  sowie einem Überschuss von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  und anschließendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4(\text{CuPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**29**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in Form blassgelber Blöcke. Verbindung **29**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 12.6985(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.1259(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.4384(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 115.138(3)^\circ$ ,  $\beta =$

101.519(4)°,  $\gamma = 101.370(3)^\circ$  und  $V = 2164.22(16) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 1$ . Eine Hälfte des Clusters befindet sich innerhalb der asymmetrischen Einheit. Die zweite Hälfte des Clusters wird durch Inversionssymmetrie generiert. Verbindung **29** besteht aus zwei  $[\text{R}^1\text{Sn}(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S})]_2$ -Einheiten, welche durch zwei  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)(\text{SnCl})]$ -Einheiten verknüpft werden (siehe Abbildung 3.45). Innerhalb der ersten Einheit wird ein zentraler nahezu planarer alternierender Sn/S-Vierring gebildet. Die Zinnatome Sn1 und Sn2 tragen organische Substituenten und besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Die axialen Positionen werden jeweils durch die O-Atome (O1 und O2) der bidentaten organischen Substituenten und S1 besetzt. Die äquatorialen Positionen werden durch C1, S2 und S3 im Fall von Sn1 sowie C7, S2 und S4<sup>i</sup> im Fall von Sn2 besetzt ( $[i] = 1-x, -y, -z$ ). Die Sn–S-Bindungen in *trans*-Position zu den O-Atomen sind länger (S1–Sn1: 2.5058(8) Å, S1–Sn2: 2.4692(7) Å) als die anderen Sn–S-Bindungen von Sn1 und Sn2 (Sn–S: 2.3654(8)–2.4142(8) Å). Die  $\mu_3$ -verbrückenden Atome S1 und S4 sowie das  $\mu$ -verbrückende Atom S3 verbinden die  $[\text{R}^1\text{Sn}(\mu\text{-S})(\mu_3\text{-S})]_2$ -Einheit mit dem zentralen Teil des Clusters. Cu1 ist durch eine PPh<sub>3</sub>-Einheit, S1, S4 und Sn3 tetraedrisch umgeben. Sn3 besitzt eine formale Oxidationsstufe von +II und eine verzerrte *pseudo* trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung ohne organischen Substituenten. Cu1 und S4<sup>i</sup> besetzen die „axialen“ Positionen (S4<sup>i</sup>–Sn3–Cu1: 149.75(2)°), während die „äquatorialen“ Positionen durch Cl1, S4<sup>i</sup> und ein sterisch aktives Elektronenpaar besetzt werden. Eine ähnliche Koordinationsumgebung für ein formales Sn<sup>II</sup>-Atom wurde unter anderem von MICHAEL WAGNER *et al.* beschrieben.<sup>[222]</sup> Die Gemischtvalenz der hier beschriebenen Verbindung wurde mittels DFT-Berechnungen bestätigt, welche später besprochen werden. Verbindung **29** verfügt über eine Cu–Sn-Bindung mit einer Bindungslänge von 2.6054(4) Å, welche *in situ* gebildet wurde. Cu–Sn-Bindungen wurden selten in der Literatur beobachtet und strukturell charakterisiert. Ein Beispiel für die *in situ*-Bildung einer Cu–Sn<sup>II</sup>-Bindung wurde von HARI PADA NAYEK *et al.* für die Verbindung  $[\{(\text{CH}_2)_4\text{Sn}^{\text{IV}}\}_6(\text{CuPPh}_3)_6\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cu}_4\text{S}_{12}]$  beschrieben.<sup>[79]</sup> Die Cu–Sn-Bindungslängen liegen mit 2.626(1)–2.637(1) Å nahe dem hier beobachteten Wert.  $[(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{S})_6\text{Sn}^{\text{II}}\text{Cu}_4]$  enthält ebenfalls Cu–Sn<sup>II</sup> Bindungen.<sup>[223]</sup> Hier sind die Cu–Sn-Bindungen mit 2.727(2) Å bis 2.902(1) Å signifikant länger und nahe der Summe der metallischen Radien von 2.69 Å. Im Gegensatz zu den erwähnten Beispielen kommt es in Verbindung **29** zu keiner signifikanten Cu–Cu-Wechselwirkung. Die Sn–S-Bindungen des Sn<sup>II</sup>-Atoms (Sn3–S3<sup>i</sup>: 2.4983(9) Å, Sn3–S4<sup>i</sup>: 2.5468(8) Å) sind im Vergleich zu den Sn–S-Bindungslängen der organisch substituierten Sn<sup>IV</sup>-Atome (2.3654(8)–2.5058(8) Å) länger. Die Länge der terminalen Sn–Cl-Bindung liegt mit 2.4713(8) Å im Bereich der Sn–Cl-Bindung von Verbin-

dung **1** (2.445(2) Å). Schwache intermolekulare C–H···O-, C–H···Cl-, C–H···S- sowie C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen der Cluster untereinander und über die kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle sind in allen drei Raumrichtungen präsent.

Die Reduktion einer  $\text{R}^{\text{I}}\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Einheit zu  $\text{Sn}^{\text{II}}$  geschieht anscheinend durch die Oxidation des organischen Liganden — wie bereits für die Bildung von  $[(\text{R}^{\text{I}}\text{Sn})_3\text{Se}_4][\text{SnCl}_3]$  (**12**) beschrieben. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung finden sich keine Oxidationsprodukte des Phosphans. Die Anwesenheit von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  konnte durch Zugabe einer wässrigen Ammoniaklösung zur Reaktionslösung ausgeschlossen werden. An der Grenzfläche der beiden Lösungen zeigte sich keine Farbänderung. Im Kontrollexperiment konnten bereits geringe Spuren von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  durch intensive Blaufärbung an der Phasengrenze nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann folgende Reaktionsgleichung vorgeschlagen werden:



Die Reaktionsgleichung berücksichtigt sowohl die Reduktion der formalen  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Atome als auch die Oxidation der organischen Liganden unter Bildung einer Organosulfid-Verbindung. Die Zugabe von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  zur Reaktionslösung ist für die Reaktion notwendig. Die Freisetzung von  $\text{PPh}_3$  wurde mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet.

Die experimentelle Beobachtung von formalen  $\text{Sn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Atomen wird durch die Berechnung von natürlichen Ladungen mittels *natural population analysis* (NPA)<sup>[224]</sup> der optimierten DFT-Wellenfunktion bestätigt.<sup>11</sup> Die formalen  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Atome besitzen eine Elementarladung von +1.38 und +1.47, welche um den Faktor 1.6 beziehungsweise 1.7 größer ist als die Elementarladung der formalen  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atome von +0.88. Die Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome für Verbindung **29** und die homologe Verbindung **32** sind in Tabelle 3.18 zusammengefasst.

Die Löslichkeit der Verbindung stellte sich als zu gering für  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-spektroskopische Experimente heraus. Es konnten allerdings  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren gewonnen werden. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 29.8 ppm beobachtet. Die Abwesenheit weiterer Signale deutet darauf hin, dass die Verbindung in Lösung unzersetzt vorliegt. Mittels EDX konnte die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Elemente Cu, P, S und Sn bestätigt werden.

Die Reaktion von Verbindung **1** in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 1.0 Moläquivalenten  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  — anstelle von 1.7 Moläquivalenten, was zur Darstellung von Verbindung **29** führte — sowie einem Überschuss von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  und anschlie-

<sup>11</sup>Im Rahmen dieses Kapitels wurde das B3LYP-Hybridfunktional verwendet.

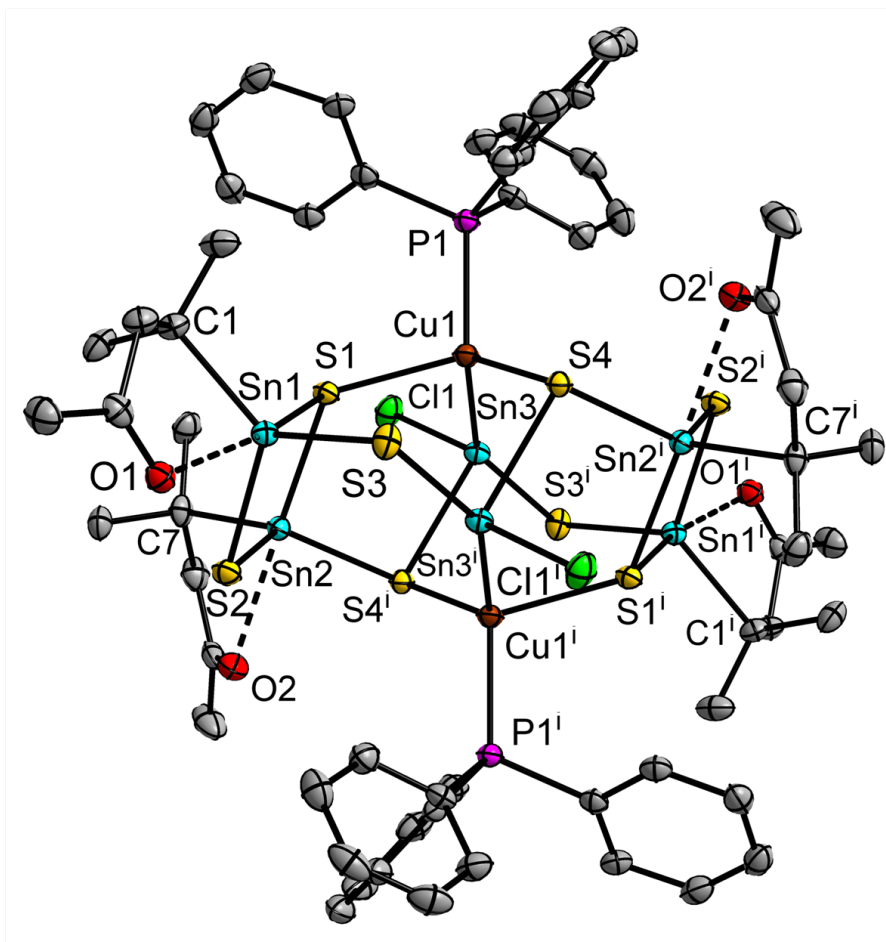


Abbildung 3.45: Molekülstruktur von Verbindung **29** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **29**: C1–Sn1: 2.183(3), C7–Sn2: 2.192(3), O1–Sn1: 2.516(2), O2–Sn2: 2.537(2), S1–Sn1: 2.5058(8), S2–Sn1: 2.4227(8), S3–Sn1: 2.3654(8), S1–Sn2: 2.4692(7), S2–Sn2: 2.4140(8), S4–Sn2<sup>i</sup>: 2.4142(8), P1–Cu1: 2.2590(8), S1–Cu1: 2.3626(9), S4–Cu1: 2.3166(8), Cu1–Sn3: 2.6054(4), Sn3–Cl1: 2.4713(8), Sn3–S3<sup>i</sup>: 2.4983(9), Sn3–S4<sup>i</sup>: 2.5468(8); C1–Sn1–O1: 73.71(10), S1–Sn1–O1: 164.69(6), S1–Sn1–S2: 91.24(3), S1–Sn1–S3: 105.12(3), C7–Sn2–O2: 72.10(10), S1–Sn2–O1: 177.13(6), S1–Sn2–S2: 92.34(3), S1–Sn2–S4<sup>i</sup>: 101.69(3), S3<sup>i</sup>–Sn3–Cu1: 107.60(2), S4<sup>i</sup>–Sn3–Cu1: 149.75(2), Cl1–Sn3–S3<sup>i</sup>: 90.20(3), S3–Sn3<sup>i</sup>–S4: 90.44(3), Cl1–Sn3–S4<sup>i</sup>: 95.70(3), Cl1–Sn3–Cu1: 111.23(2), P1–Cu1–Sn3: 115.40(3), S1–Cu1–P1: 106.45(3), S1–Cu1–S4: 116.75(3), S1–Cu1–Sn3: 90.65(2), Sn1–S1–Sn2: 86.57(2), Sn1–S2–Sn2: 89.70(3), Sn1–S3–Sn3<sup>i</sup>: 95.46(3), Sn2–S4<sup>i</sup>–Sn3: 100.49(3), Cu1–S4–Sn2<sup>i</sup>: 106.52(3), Cu1–S4–Sn3<sup>i</sup>: 91.87(3);  $[i] = 1-x, -y, -z$ .

ßendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**29**· $[(R^1Sn)_4S_6]$ , im Folgendem bezeichnet als **30**) in Form blassgelber Platten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 12.4911(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.0900(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.4207(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.029(6)^\circ$ ,  $\beta = 102.416(6)^\circ$ ,  $\gamma = 101.294(6)^\circ$  und  $V = 2778.2(4) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 1$ . Die neutralen Komplexe  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  und  $[(R^1Sn)_4S_6]$  kokristallisieren hier. Jeweils eine Hälfte der Komplexe befindet sich innerhalb der asymmetrischen Einheit, die andere Hälfte wird durch Inversionssymmetrie generiert. Die Strukturparameter der kokristallisierenden Komplexe sind sehr ähnlich im Vergleich zu Verbindungen **29**· $4CH_2Cl_2$  und  $[(R^1Sn)_4S_6]$ .<sup>[80]</sup> Die Molekülstruktur der Komplexe im Kristall wird in Abbildung 3.46 dargestellt. Die Superposition von  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  und  $[(R^1Sn)_4S_6]$  aus den Kristallstrukturen von Verbindungen **29**· $4CH_2Cl_2$ , **30** und  $[(R^1Sn)_4S_6]$  werden in Abbildung 3.47 dargestellt. Sie visualisieren die ähnlichen Strukturparameter. Zusätzlich werden ausgewählte Strukturparameter von Verbindungen **29**· $4CH_2Cl_2$ , **30**, **31** und **32** in Tabelle 3.19 gegenübergestellt. Die Cu–Sn-Bindung ist mit einer Länge von  $2.5982(15) \text{ \AA}$  nur geringfügig kürzer als in **29**· $4CH_2Cl_2$ . Es kommt zu keinen starken intermolekularen Wechselwirkungen. Wie auch in **29**· $4CH_2Cl_2$  sind schwache intermolekulare C–H···O-, C–H···Cl- und C–H···S-Wechselwirkungen in allen drei Raumrichtungen präsent. Zusätzlich bilden sich C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen entlang der kristallographischen *b*-Achse. Der kleinere binäre Komplex  $[(R^1Sn)_4S_6]$  ist vollständig vom größerem ternären Komplex  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  umgeben und tritt nur mit diesem direkt in Wechselwirkung, während letzterer auch selbstkomplementäre Wechselwirkungen ausbildet (siehe Abbildung 3.48). Im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Verbindung wurde wie auch bei Verbindung **29** ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 29.8 ppm beobachtet.

Die Kokristallisation der zwei großen Cluster hat anscheinend mehrere Ursachen. Die systematische Variation der Stöchiometrie der eingesetzten Reagenzien bewirkte die gleichzeitige Bildung der beiden Cluster in Lösung. Die langsame Bildung von  $[(R^1Sn)_4S_6]$  unter den gewählten Reaktionsbedingungen bei einem Überschuss von  $(Me_3Si)_2S$  wurde mittels  $^{119}Sn$ -NMR-Spektroskopie bestätigt und kann gemäß Abbildung 3.8 verstanden werden. Zudem kristallisiert  $[(R^1Sn)_4S_6]$  bei geringerer Zugabe von  $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ . Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass das Vorliegen ähnlicher Konzentrationen der beiden Cluster in Lösung die Kokristallisation begünstigt. Ein weiterer Grund der Kokristallisation liegt in der Möglichkeit der Realisierung einer effektiven Packung im Kristall. Das Volumen pro Formeleinheit — welches in beide Fällen dem Volumen der Einheits-

zellen entspricht — ist in Verbindung **30** mit  $2778.2(4) \text{ \AA}^3$  größer als das von Verbindung **29**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $2164.22(16) \text{ \AA}^3$ . Dies ist hauptsächlich mit dem größeren Volumen von  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  im Vergleich zu vier Molekülen Dichlormethan zu erklären. Dementsprechend findet sich in beiden Fällen auch keine Pseudomorphie, sondern ein unterschiedliches Arrangement von C–H···O-, C–H···Cl- und C–H···S- und C–H··· $\pi$ -Wechselwirkungen, welches in einer ähnlichen energetischen Stabilisierung resultiert. Im Fall von Verbindung **30** muss diese zumindest so groß sein, um die mögliche konkurrierende separate Kristallisation von **29**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  zu unterbinden. Dabei könnte die Kristallisation von **29**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch den großen Überschuss von Dichlormethan in der Reaktionslösung als verwendetes Lösungsmittel thermodynamisch begünstigt werden. Letztlich soll nicht unerwähnt bleiben, dass die beiden kokristallisierenden Cluster durch die  $[\text{R}^1\text{SnS}]_2$ -Fragmente Selbstähnlichkeit besitzen, welche die Kokristallisation durch kooperative Effekte begünstigen könnte.

Die Verwendung von  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  anstelle von  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  führte zur Kristallisation von  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4(\text{AgPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8] \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**31**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4(\text{AgPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8] \cdot [(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{S}_6]$  (**32**), welche über Ag–Sn-Bindungen verfügen. Bei einer Temperatur von  $-78^\circ\text{C}$  wurden Verbindung **1** und drei Moläquivalente  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  mit Überschuss von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  in Dichlormethan gelöst und langsam auf Raumtemperatur erwärmt, woraus ein Niederschlag resultierte. Durch Übersichten des Filtrats mit *n*-Hexan wurden Kristalle in Form blassgelber Blöcke von **31**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 13.0573(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.4629(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.4264(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.077(2)^\circ$ ,  $\beta = 112.475(2)^\circ$ ,  $\gamma = 113.2010(10)^\circ$  und  $V = 2090.64(17) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 1$ . Die Molekülstruktur von Verbindung **31** ist in Abbildung 3.49 dargestellt. Das erneute Lösen des Niederschlags in einer größeren Menge Dichlormethan und anschließendes Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan führte ebenfalls zur Bildung blassgelber Blöcke von Verbindung **32**. Diese Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 12.5280(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.2617(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.4195(5) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 91.365(3)^\circ$ ,  $\beta = 102.845(2)^\circ$ ,  $\gamma = 100.328(2)^\circ$  und  $V = 2821.60(16) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 1$ . Verbindung **32** ist isomorph zu Verbindung **30**. Das Zellvolumen von  $2821.60(16) \text{ \AA}^3$  ist geringfügig größer als in **30** mit  $2778.2(4) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur des ternären Clusters im Kristall ist in Abbildung 3.50 dargestellt.

Die Strukturparameter der ternären Cluster in Verbindungen **31**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und **32** sind untereinander und auch im Vergleich zu  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4(\text{CuPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8]$  in Verbindungen **29**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und **30** ähnlich, außer für die Verlängerung der Ag–P-, Ag–

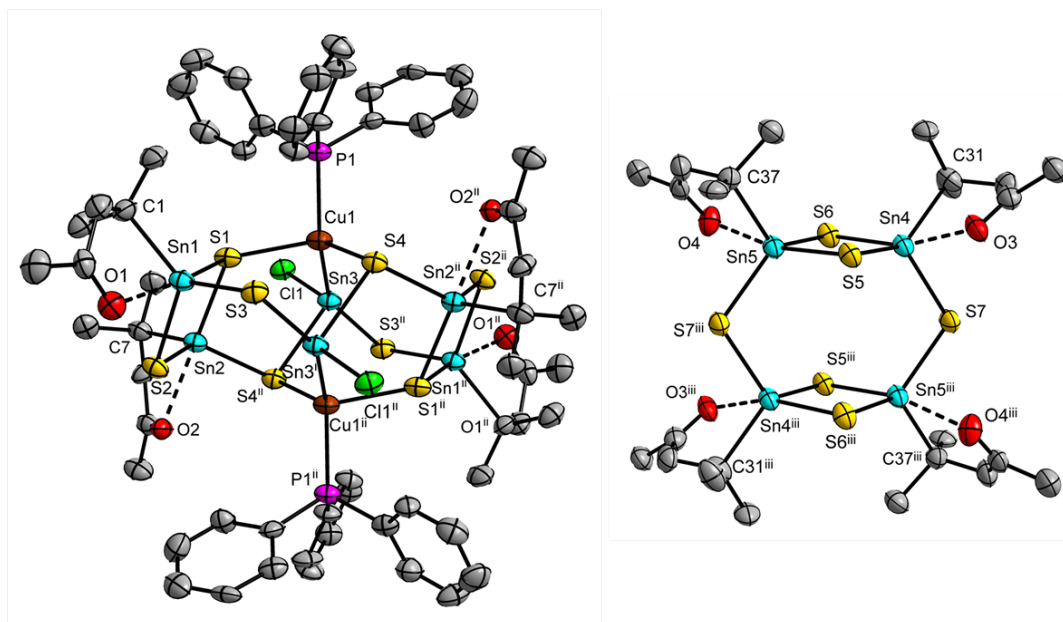


Abbildung 3.46: Molekülstruktur der Cluster in Verbindung **30** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **30**:  
 C1–Sn1: 2.209(11), C7–Sn2: 2.182(11), O1–Sn1: 2.469(7), O2–Sn2: 2.512(7), S1–Sn1: 2.519(3), S2–Sn1: 2.422(3), S3–Sn1: 2.377(3), S1–Sn2: 2.481(3), S2–Sn2: 2.419(3), S4–Sn2<sup>ii</sup>: 2.420(3), P1–Cu1: 2.267(3), S1–Cu1: 2.376(3), S4–Cu1: 2.337(3), Cu1–Sn3: 2.5982(15), Sn3–Cl1: 2.479(3), Sn3–S3<sup>ii</sup>: 2.508(3), Sn3–S4<sup>ii</sup>: 2.557(3), C31–Sn4: 2.225(11), C37–Sn5: 2.193(11), O3–Sn4: 2.602(7), O4–Sn5: 2.575(7), S5–Sn4: 2.395(3), S6–Sn4: 2.469(3), S7–Sn4: 2.409(3), S5–Sn5: 2.477(3), S6–Sn5: 2.392(3), S7<sup>iii</sup>–Sn5: 2.413(3); C1–Sn1–O1: 74.1(4), S1–Sn1–O1: 165.48(18), S1–Sn1–S2: 91.41(9), S1–Sn1–S3: 105.06(10), C7–Sn2–O2: 72.5(3), S1–Sn2–O1: 173.81(19), S1–Sn2–S2: 92.37(10), S1–Sn2–S4<sup>ii</sup>: 100.90(9), S3<sup>ii</sup>–Sn3–Cu1: 150.38(8), S4<sup>ii</sup>–Sn3–Cu1: 105.73(7), Cl1–Sn3–S3<sup>ii</sup>: 88.77(9), S3–Sn3<sup>ii</sup>–S4: 91.73(9), Cl1–Sn3–S4<sup>ii</sup>: 97.45(9), Cl1–Sn3–Cu1: 111.80(7), P1–Cu1–Sn3: 125.59(9), S1–Cu1–P1: 99.98(11), S1–Cu1–S4: 118.47(11), S1–Cu1–Sn3: 92.29(8), Sn1–S1–Sn2: 86.25(9), Sn1–S2–Sn2: 89.83(9), Sn1–S3–Sn3<sup>ii</sup>: 96.59(10), Sn2–S4<sup>ii</sup>–Sn3: 102.70(10), Cu1–S4–Sn2<sup>ii</sup>: 107.07(11), Cu1–S4–Sn3<sup>ii</sup>: 90.72(10), C31–Sn4–O3: 72.53(2), O3–Sn4–S6: 161.15(18), C37–Sn5–O4: 73.60(4), O4–Sn5–S5: 167.25(18), S5–Sn4–S6: 92.65(10), S5–Sn5–S6: 92.52(10), Sn4–S5–Sn5: 87.25(10), Sn4–S6–Sn5: 87.51(10), Sn4–S7–Sn5<sup>iii</sup>: 109.61(12); [<sup>ii</sup>] = –x, –y, –z, [<sup>iii</sup>] = 1–x, 1–y, 1–z.

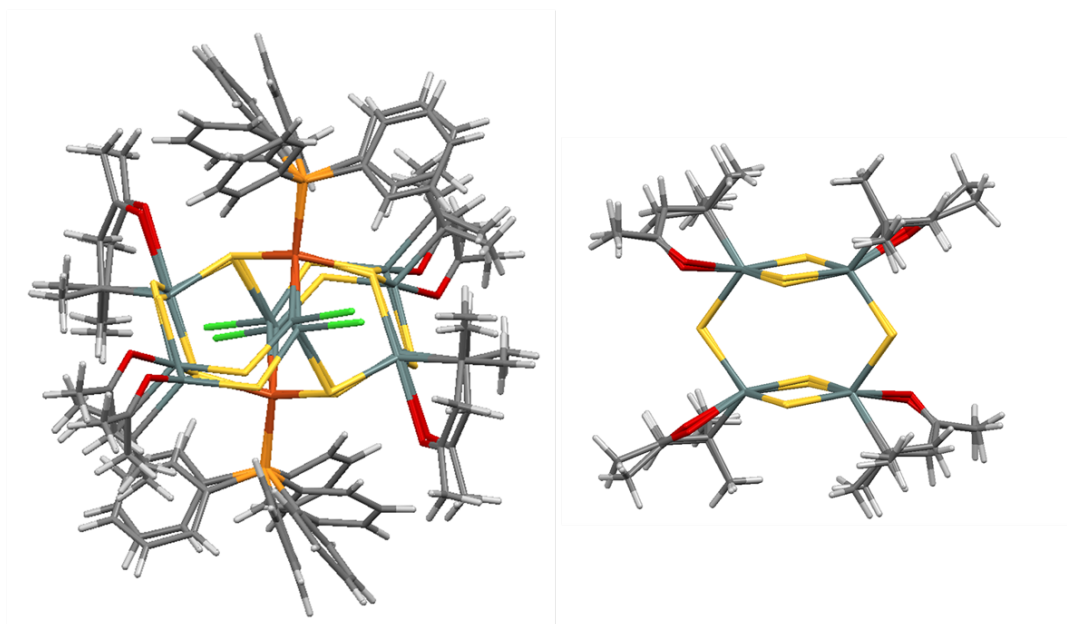


Abbildung 3.47: Superposition von  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  (links) und  $[(R^1Sn)_4S_6]$  (rechts) aus **29**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **30** und **F** (SURQEC<sup>[80]</sup>).

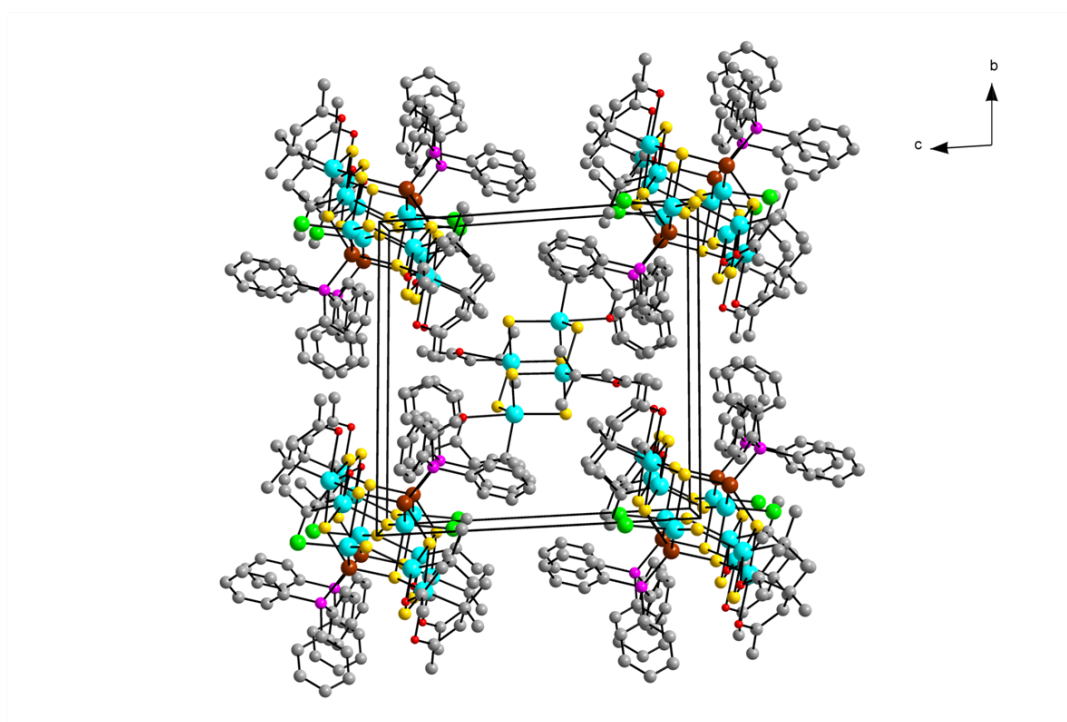


Abbildung 3.48: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **30** entlang der kristallographischen *a*-Achse im Kugel-Stab-Modell. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.



S- und Ag-Sn-Bindungen (**31**: Ag1-P1: 2.4632(9) Å, Ag1-S1: 2.6868(10) Å, Ag1-S4: 2.5803(10) Å, Ag1-Sn3: 2.7100(4) Å; **32**: Ag1-P1: 2.4514(7) Å, Ag1-S1: 2.4910(7) Å, Ag1-S4: 2.5532(7) Å, Ag1-Sn3: 2.6803(3) Å) im Vergleich zu den entsprechenden Cu-Bindungen. Ausgewählte Strukturparameter der vier Verbindungen werden in Tabelle 3.19 gegenübergestellt. Die Koordinationsumgebung rund um die Gruppe 11-Metallatome ändert sich leicht. Insbesondere die P1-M1-S4-Winkel (M = Cu, Ag) werden spitzer (**29**: P1-Cu1-S4: 111.33(3)°; **30**: P1-Cu1-S4: 106.03(11)°; **31**: P1-Ag1-S4: 106.53(3)°; **32**: P1-Ag1-S4: 104.02(2)°), während die P1-M1-Sn3-Winkel (**29**: P1-Cu1-Sn3: 115.40(3)°; **30**: P1-Cu1-Sn3: 125.59(9)°; **31**: P1-Ag1-Sn3: 121.31(3)°; **32**: P1-Ag1-Sn3: 131.23(2)°) stumpfer werden. Die Winkel mit Beteiligung des Münzmetallatoms zeigen die größte Variation. Die M1-Sn3-S3-Winkel (M = Cu, Ag) werden mit 142.90(3)° (**31**) beziehungsweise 143.867(17)° (**32**) spitzer (**29**: 149.75(2)°; **30**: 150.38(8)°), sodass die *pseudo* trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung der Sn3-Atome noch deutlicher verzerrt wird. Bemerkenswert ist, dass sich unter diesen Reaktionsbedingungen zu Verbindungen **29** und **30** analoge Verbindung bildeten — die Kristallstrukturen von Verbindungen **30** und **32** sind darüber hinaus isostrukturell. Es kommt zu keinen signifikanten Cu...Cu-, Ag...Ag-Wechselwirkungen. Unter anderem die Darstellung von Verbindung **33** wird im Folgenden zeigen, dass Ag-Atome Koordinationsumgebungen bevorzugen, die für Cu-Atome seltener beobachtet werden.

Die Gemischtvalenz des Clusters  $[(R^I\text{Sn})_4(\text{AgPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8]$  wurde, wie bereits bei der Diskussion der Gemischtvalenz von Verbindung **29** berichtet wurde, durch Berechnung von natürlichen Ladungen mittels *natural population analysis* (NPA)<sup>[224]</sup> der optimierten DFT-Wellenfunktion bestätigt (siehe Tabelle 3.18). Die formalen  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Atome besitzen eine Elementarladung von +1.37 und +1.44, welche um den Faktor 1.7 beziehungsweise 1.8 größer ist als die Elementarladung der formalen  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atome von +0.81. Diese Ergebnisse lassen sich quantitativ mit den Ergebnissen der NPA für Verbindung **29** vergleichen.

Die ternären Cluster  $[(R^I\text{Sn})_4(\text{MPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8]$  (M = Cu, Ag) können als Intermediate auf der Reaktionsroute hin zu größeren ternären Clustern angesehen werden. Sie verfügen über terminale Cl-Atome, welche prinzipiell durch S-Atome mittels  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  substituiert werden könnten. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wurde diese Substitution allerdings nicht beobachtet. Das Refluxieren der Reaktionslösungen oder längeres Rühren für eine Woche bei Raumtemperatur führten jeweils zur Bildung von tiefroten Lösungen, was auf die Entstehung größerer Cluster hindeutet. Aus diesen Lösungen konnten jedoch keine Einkristalle gewonnen werden, die eine Strukturaufklärung

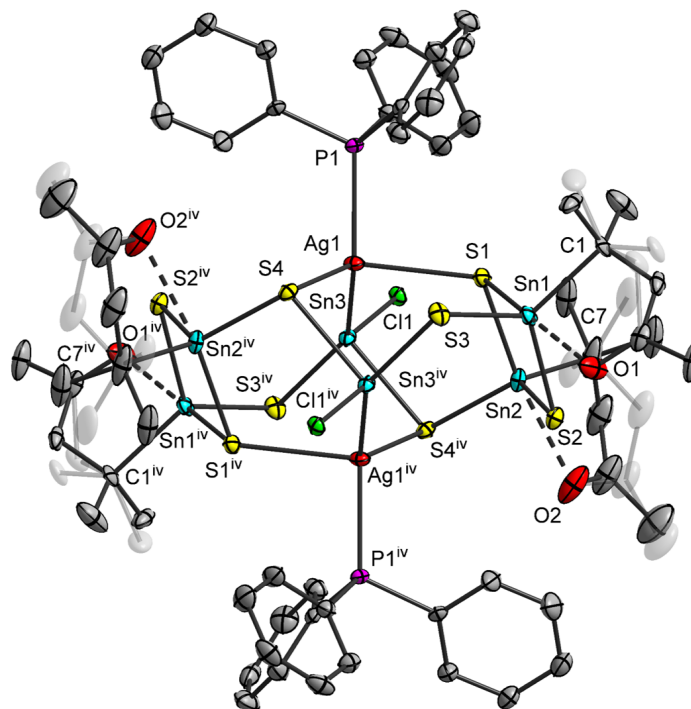


Abbildung 3.49: Molekülstruktur von Verbindung **31** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Minorität der fehlgeordneten Teile ist transparent dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **31**: C1–Sn1: 2.194(4), C7–Sn2: 2.188(5), O1–Sn1: 2.501(3), O2–Sn2: 2.542(3), S1–Sn1: 2.5012(9), S2–Sn1: 2.4197(10), S3–Sn1: 2.3732(11), S1–Sn2: 2.4660(10), S2–Sn2: 2.4116(9), S4–Sn2<sup>iv</sup>: 2.4099(10), P1–Ag1: 2.4632(9), S1–Ag1: 2.6868(10), S4–Ag1: 2.5803(10), Ag1–Sn3: 2.7100(4), Sn3–Cl1: 2.4597(10), Sn3–S3<sup>iv</sup>: 2.4663(10), Sn3–S4<sup>iv</sup>: 2.5544(10); C1–Sn1–O1: 74.68(13), S1–Sn1–O1: 166.50(8), S1–Sn1–S2: 90.88(3), S1–Sn1–S3: 102.72(3), C7–Sn2–O2: 73.00(16), S1–Sn2–O1: 167.60(8), S1–Sn2–S2: 91.92(3), S1–Sn2–S4: 107.09(3), S3–Sn3–Ag1: 142.90(3), S4<sup>iv</sup>–Sn3–Ag1: 106.20(2), Cl1–Sn3–S3: 92.17(3), S3–Sn3<sup>iv</sup>–S4: 91.11(3), Cl1–Sn3–S4<sup>iv</sup>: 96.63(3), Cl1–Sn3–Ag1: 117.26(3), P1–Ag1–Sn3: 121.31(3), S1–Ag1–P1: 96.55(3), S1–Ag1–S4: 106.53(3), S1<sup>iv</sup>–Ag1–Sn3: 91.59(2), Sn1–S1–Sn2: 86.89(3), Sn1–S2–Sn2: 89.99(3), Sn1–S3–Sn3: 98.89(3), Sn2–S4–Sn3<sup>iv</sup>: 104.27(3), Ag1–S4–Sn2: 100.89(3), Ag1–S4–Sn3<sup>iv</sup>: 87.37(3); [<sup>iv</sup>] = –x, 1–y, –z.

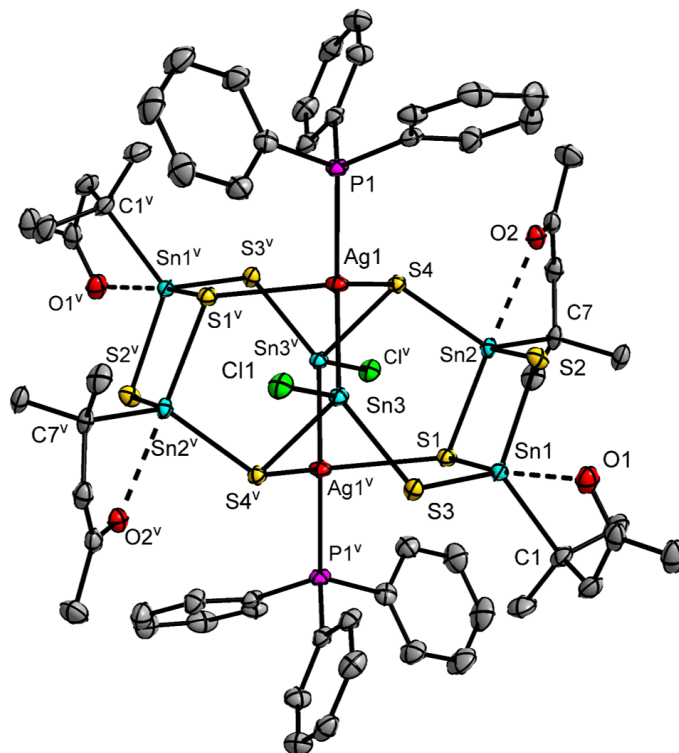


Abbildung 3.50: Molekülstruktur von  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  aus Verbindung **32** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **32**: C1–Sn1: 2.209(11), C7–Sn2: 2.179(3), O1–Sn1: 2.493(2), O2–Sn2: 2.530(2), S1–Sn1: 2.4910(7), S2–Sn1: 2.4221(7), S3–Sn1: 2.3883(7), S1–Sn2: 2.4603(6), S2–Sn2: 2.4194(7), S4–Sn2: 2.4192(6), P1–Ag1: 2.4514(7), S1–Ag1<sup>v</sup>: 2.6783(7), S4–Ag1: 2.5532(7), Ag1–Sn3: 2.6803(3), Sn3–Cl1: 2.4607(7), Sn3–S3: 2.4841(7), Sn3–S4<sup>v</sup>: 2.5337(6), C30–Sn4: 2.183(3), C36–Sn5: 2.190(3), O3–Sn4: 2.543(2), O4–Sn5: 2.629(2), S5–Sn4: 2.3885(7), S6–Sn4: 2.4756(7), S7–Sn4: 2.4051(7), S5–Sn5: 2.4634(7), S6–Sn5: 2.3926(7), S7<sup>iii</sup>–Sn5: 2.4082(8); C1–Sn1–O1: 73.62(10), S1–Sn1–O1: 162.64(5), S1–Sn1–S2: 91.39(2), S1–Sn1–S3: 108.46(2), C7–Sn2–O2: 73.59(8), S1–Sn2–O1: 173.07(5), S1–Sn2–S2: 92.20(2), S1–Sn2–S4: 103.91(2), S3–Sn3–Ag1: 143.867(17), S4<sup>v</sup>–Sn3–Ag1: 109.025(17), Cl1–Sn3–S3: 92.41(2), S3–Sn3<sup>v</sup>–S4: 93.42(2), Cl1–Sn3–S4<sup>v</sup>: 97.07(2), Cl1–Sn3–Ag1: 111.720(18), P1–Ag1–Sn3: 131.23(2), S1–Ag1–P1: 96.82(2), S1–Ag1–S4: 114.81(2), S1<sup>v</sup>–Ag1–Sn3: 88.713(16), Sn1–S1–Sn2: 86.92(2), Sn1–S2–Sn2: 89.41(2), Sn1–S3–Sn3: 97.63(3), Sn2–S4–Sn3<sup>v</sup>: 104.93(2), Ag1–S4–Sn2: 100.24(3), Ag1–S4–Sn3<sup>v</sup>: 90.80(2), C30–Sn4–O3: 74.48(9), O3–Sn4–S6: 168.52(5), C36–Sn5–O4: 71.88(9), O4–Sn5–S5: 160.60(5), S5–Sn4–S6: 92.41(2), S5–Sn5–S6: 92.62(2), Sn4–S5–Sn5: 87.63(2), Sn4–S6–Sn5: 87.26(2), Sn4–S7–Sn5<sup>iii</sup>: 109.53(3); [iii] = 1–x, 1–y, 1–z; [v] = –x, 2–y, –z.

Tabelle 3.18: Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome von  $[(R^1Sn)_4(MPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$  ( $M = Cu, Ag$ ) in Elementarladungen.

Atom	Formale Oxidationsstufe	M = Cu	M = Ag
$(R^1)Sn$	+IV	+1.38/+1.47	+1.37/+1.44
$(Cl)Sn$	+II	+0.88	+0.81
M	+I	+0.66	+0.62
Cl	−I	−0.60	−0.59

durch Röntgenbeugungsexperimente ermöglichen. Weder das Übersichten mit verschiedenen Lösungsmitteln, langsames Verdunsten des Lösungsmittels noch die Lagerung bei tiefen Temperaturen waren erfolgreich. Stattdessen begann nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur die Zersetzung der Cluster innerhalb der Reaktionslösung, was durch Bildung eines dunklen Niederschlags sichtbar wurde.  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie zeigte die Bildung von freien  $PPh_3$  und nach zwei Wochen die Bildung von  $S=PPh_3$  mit geringer Intensität neben  $PPh_3$ . Dies weist auf Abstraktion der  $PPh_3$ -Liganden hin und auf eine fortschreitende Zersetzung des anorganischen  $M/Sn/S$ -Kerns. Im Fall der Verwendung von  $M = Ag$  bildete sich bereits nach wenigen Tagen ein dunkler Niederschlag von  $Ag_2S$ . Letztendlich ist nicht klar, was die Isolierung größerer Cluster verhindert. Eventuell zeigen die größeren Cluster eine verminderte Neigung zur Kristallisation. Möglich ist auch, dass der metastabile Charakter der Cluster bei steigender Größe zunimmt und die thermodynamisch günstige Zersetzungsreaktion dominiert.

Die *in situ*-Reaktion des bei der Darstellung von Verbindung **32** gelösten Präzipitats in Dichlormethan mit Hydrazinhydrat und anschließendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von  $[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$  (**33**·3.5 $CH_2Cl_2$ ) in Form orangefarbener Oktaeder. Verbindung **33**·3.5 $CH_2Cl_2$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  mit den Zellparametern  $a = 30.8293(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 54.2835(7) \text{ \AA}$  und  $V = 51593.5(10) \text{ \AA}^3$  mit  $Z = 16$ . Die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **33** ist in Abbildung 3.51 dargestellt. Verbindung **33** besteht aus vier  $\{[(R^4Sn)_2(\mu-S)(\mu_3-S)](\mu_3-S)(\mu_4-S)\}$ -Einheiten und einer  $[R^4Sn(\mu-S)(\mu_3-S)]_2$ -Einheit (C–Sn: 2.170(6)–2.187(7), N–Sn: 2.362(5)–2.456(5), Sn–S: 2.3865(16)–2.5987(17)  $\text{\AA}$ ), welche durch zehn Ag-Atome verknüpft werden (Ag–S: 2.3666(16)–2.9040(16)  $\text{\AA}$ ). Alle Sn-Atome besitzen eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Die axialen Positionen werden durch N- und S-Atome besetzt (N–Sn–S<sub>axial</sub>: 166.07(12)–179.10(14)°), während die äquatorialen Positionen durch jeweils ein C-Atom des bidentaten orga-

Tabelle 3.19: Ausgewählte Strukturparameter in Å und ° von Verbindungen **29** (M = Cu), **30** (M = Cu), **31** (M = Ag) und **32** (M = Ag).

	<b>29</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>
Sn1–C1	2.183(3)	2.209(11)	2.194(4)	2.196(3)
Sn1–O1	2.516(2)	2.469(7)	2.501(3)	2.493(2)
Sn1–S1	2.5058(8)	2.519(3)	2.5012(9)	2.4910(7)
Sn1–S2	2.4227(8)	2.422(3)	2.4197(10)	2.4221(7)
Sn1–S3	2.3654(8)	2.377(3)	2.3732(11)	2.3883(7)
Sn2–C7	2.192(3)	2.182(11)	2.188(5)	2.179(3)
Sn2–O2	2.537(2)	2.512(7)	2.542(3)	2.5301(19)
Sn2–S1	2.4692(7)	2.481(3)	2.4660(10)	2.4603(6)
Sn2–S2	2.4140(8)	2.419(3)	2.4116(9)	2.4194(7)
Sn2–S4 <sup>i,ii,iv</sup>	2.4142(8)	2.420(3)	2.4099(10)	2.4192(6)
Sn3–Cl1	2.4713(8)	2.479(3)	2.4597(10)	2.4607(7)
Sn3–S3 <sup>i,ii,iv,v</sup>	2.4983(9)	2.508(3)	2.4664(10)	2.4841(7)
Sn3–S4 <sup>i,ii,iv,v</sup>	2.5467(8)	2.557(3)	2.5543(10)	2.5337(6)
Sn3–M1	2.6054(4)	2.5982(15)	2.7100(4)	2.6803(3)
M1–P1	2.2590(8)	2.267(3)	2.4632(9)	2.4514(7)
M1–S1 <sup>v</sup>	2.3626(9)	2.376(3)	2.6868(10)	2.6783(7)
M1–S4	2.3166(8)	2.337(3)	2.5803(10)	2.5532(7)
P1–M1–S4	111.33(3)	106.03(11)	106.53(3)	104.02(2)
P1–M1–Sn3	115.40(3)	125.59(9)	121.31(3)	131.23(2)
S1–M1–S4	116.75(3)	118.47(11)	117.58(3)	114.81(2)
M1–Sn3–S3 <sup>i,ii,iv</sup>	149.75(2)	150.38(8)	142.90(3)	143.867(17)
M1–Sn3–S4 <sup>i,ii,iv,v</sup>	107.60(2)	105.73(7)	106.20(2)	109.025(17)
Cl1–Sn3–M1	111.23(2)	111.80(7)	117.26(3)	111.720(18)
Cl1–Sn3–S3 <sup>i,ii,iv,v</sup>	90.20(3)	88.77(9)	92.17(3)	92.41(2)
Cl1–Sn3–S4 <sup>i,ii,iv,v</sup>	95.70(3)	97.45(9)	96.63(3)	97.07(2)
S3–Sn3 <sup>i,ii,iv,v</sup> –S4	90.44(3)	91.73(9)	91.11(3)	93.42(2)
Sn1–S1–M1	120.99(3)	120.48(12)	117.69(4)	117.63(3)
Sn2–S1–M1	120.14(3)	119.13(12)	112.41(3)	116.39(2)
Sn1–S3–Sn3 <sup>i,ii,iv,v</sup>	95.46(3)	96.59(10)	98.89(3)	97.63(3)
Sn2–S4 <sup>i,ii,iv,v</sup> –Sn3	100.49(3)	102.70(10)	104.27(3)	104.93(2)
Sn2–S4 <sup>i,ii,iv,v</sup> –M1	106.52(3)	107.07(11)	100.89(3)	100.24(3)

mit  $[i] = 1-x, -y, -z$  (**29**),  $[ii] = -x, 2-y, -z$  (**30**),  
 $[iv] = -x, 1-y, -z$  (**31**),  $[v] = -x, -y, -z$  (**32**).

nischen Liganden und zwei weitere S-Atome besetzt werden. Vier Ag-Atome (Ag1, Ag5, Ag7 und Ag10; S–Ag–S: 166.77(6)–169.97(6)°) sind linear koordiniert, vier weitere Ag-Atome (Ag2, Ag3, Ag6 und Ag8; S–Ag–S: 83.47(5)–143.31(6)°,  $\Sigma = 353.0$ –359.4°) besitzen eine trigonal-planare Koordinationsumgebung. Die beiden verbleibenden Ag-Atome (Ag4 und Ag9) besitzen in erster Näherung eine tetraedrische Koordinationsumgebung (S–Ag–S: 83.47(5)–143.31(6)°). Alle Ag-Atome sind im Kern des Clusters durch Ag···Ag-Wechselwirkungen verknüpft. Davon sind acht Ag-Atome über einen zentralen Ag-Vierring in Form eines *Butterfly*-Motivs mit zwei verknüpften Ag<sub>2</sub>-Einheiten verbunden. Eine Ag<sub>2</sub>-Einheit liegt isoliert vor. Die kürzesten Ag···Ag-Distanzen betragen 2.9353(7)–3.3260(7) Å. Der Cluster besitzt *pseudo* C<sub>2</sub>-Symmetrie. Die *pseudo* C<sub>2</sub>-Achse läuft durch die zentrale Ag<sub>4</sub>-Einheit und das separate Ag<sub>2</sub>-Dimer. Am Cluster sind keine zusätzlichen Phosphan-Substituenten vorhanden. Der sterische Anspruch und die N→Sn-Koordination des bidentaten organischen Substituenten bewirken eine ausreichende kinetische Stabilisierung des Clusters im Gegensatz zu den bisher bekannten Silbersulfid-Clustern.<sup>[144]</sup> Ausgewählte Strukturparameter der Verbindung befinden sich im kristallographischen Anhang dieser Arbeit ab Seite 307.

Die  $\{[(R^4Sn)_2(\mu-S)(\mu_3-S))(\mu_3-S)(\mu_4-S)]$ - und  $[R^4Sn(\mu-S)(\mu_3-S)]_2$ -Einheiten besitzen jeweils einen zentralen alternierenden Sn/S-Vierring. Die relativen Positionen der trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeder der Sn-Atome sind jedoch verschieden. In zwei der  $\{[(R^4Sn)_2(\mu-S)(\mu_3-S))(\mu_3-S)(\mu_4-S)]$ -Einheiten (die entsprechenden Vierringe werden mit Sn1 und Sn2 sowie mit Sn6 und Sn7 gebildet) und der  $[R^4Sn(\mu-S)(\mu_3-S)]_2$ -Einheit (um Sn5 und Sn10) liegen die axialen N–Sn–S-Achsen in zueinander entgegengesetzten Richtungen vor. Dies hat zur Folge, dass jeweils ein S-Atom im zentralen Sn/S-Vierring in der Koordinationsumgebung der beiden benachbarten Sn-Atome sowohl eine axiale als auch eine äquatoriale Position einnimmt. Dies ist ähnlich zu manchen binären Verbindungen, zum Beispiel Verbindung **16**. Durch die Verlängerung der Sn–S-Bindungen in *trans*-Position zu den N-Substituenten, resultiert eine in der Ebene des Vierrings *pseudo* inversionssymmetrische Verzerrung. Dieses Verhalten wird am Beispiel des Sn1–S1–Sn2–S3-Vierrings deutlich. Die Sn–S-Bindungen in *trans*-Position zu den N-Substituenten (Sn1–S3: 2.5536(15) Å, Sn2–S1: 2.5827(15) Å) sind um etwa 0.16 Å länger als die beiden anderen Sn–S-Bindungen (Sn1–S1: 2.4189(17) Å, Sn2–S3: 2.4045(17) Å). Im Fall der beiden anderen  $\{[(R^4Sn)_2(\mu-S)(\mu_3-S))(\mu_3-S)(\mu_4-S)]$ -Einheiten (die entsprechenden Vierringe werden um Sn3 und Sn4, sowie um Sn8 und Sn9 gebildet) teilen sich die Koordinationspolyeder der Sn-Atome in axialer Position ein gemeinsames S-Atom, wie bereits in Verbindung **21** und **29** beobachtet wurde. In der Folge sind die Sn–S-

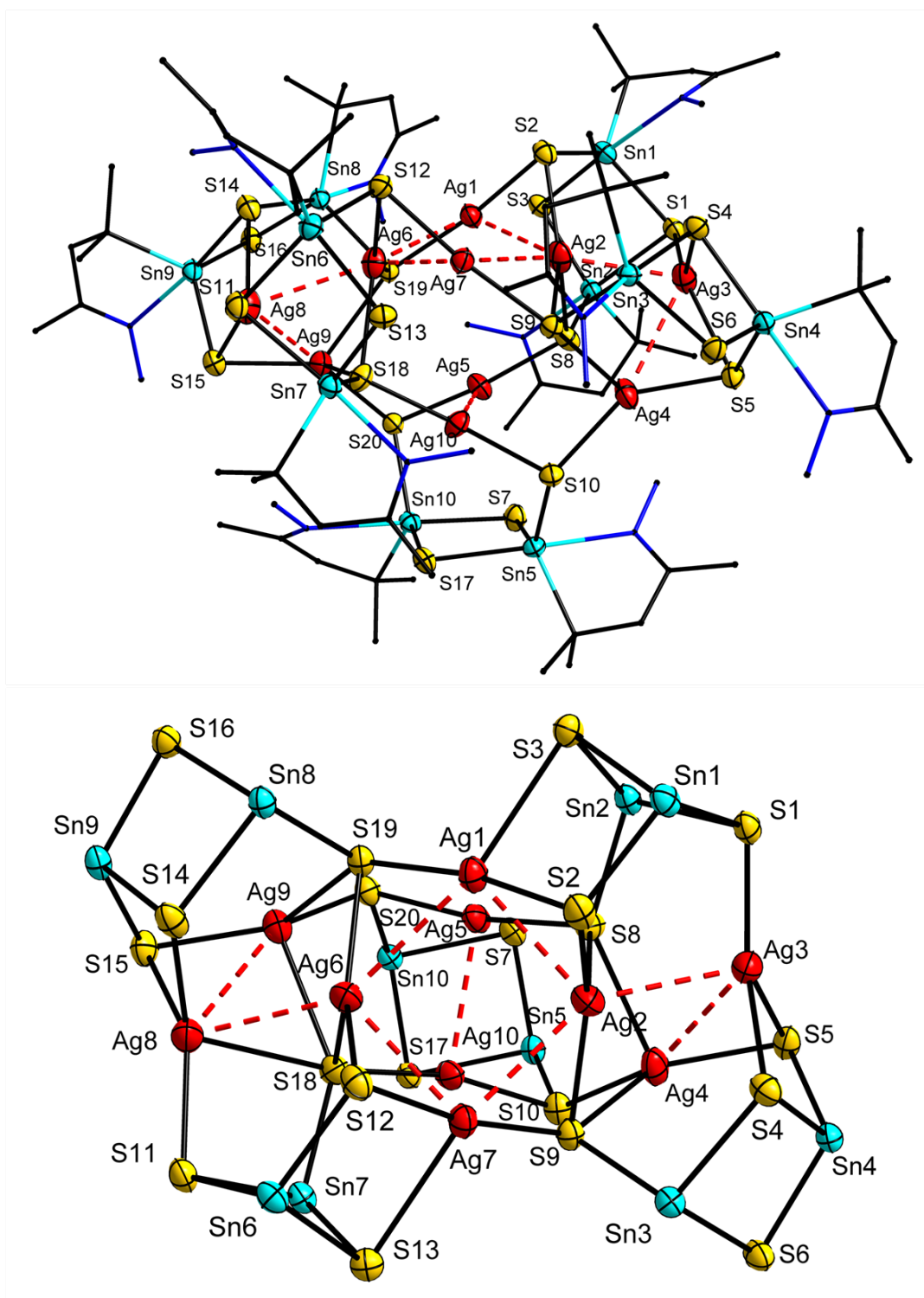


Abbildung 3.51: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **33** im Kristall. C- und N-Atome der organischen Liganden sind durch Stäbe ohne Fehlordnung dargestellt.

Unten: Anorganischer Kern von Verbindung **33** entlang der *pseudo* C<sub>2</sub>-Achse im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ag...Ag-Kontakte unterhalb 3.3 Å werden durch gestrichelte rote Linien dargestellt.

Bindungslängen im zentralen Sn/S-Vierring zu diesem S-Atom hin verlängert, während die Sn/S-Bindungslängen zu dem verbleibenden S-Atom hin im Vergleich kürzer sind. Der Sn/S-Vierring ist dementsprechend verzerrt. Dazu wird beispielhaft der Ring Sn3–S4–Sn4–S6 betrachtet. Sowohl die N-Atome der bidentaten organischen Substituenten an Sn3 als auch an Sn4 befinden sich in *trans*-Position zu S4. Die entsprechenden Sn–S-Bindungen sind um etwa 0.10 Å länger (Sn3–S4: 2.5160(16) Å, Sn4–S4: 2.5160(16) Å), als die Sn–S-Bindungen zu S6 (Sn3–S6: 2.4173(16) Å, Sn4–S6: 2.4153(16) Å).

Eine weitere Verzerrung der zentralen Sn/S-Vierringe findet insbesondere bei den  $\{[(R^4Sn)_2(\mu-S)(\mu_3-S)](\mu_3-S)(\mu_4-S)\}$ -Einheiten perpendicular zur Ebene des Rings statt. Die S-Atome befinden sich weiter vom Kern des Clusters entfernt als die Sn-Atome. Dies wird durch die Schnittwinkel der zwei S–Sn–S-Ebenen der einzelnen Sn/S-Vierringe deutlich. Diese betragen 26.9(1)° (Sn1, Sn2, S1, S3), 29.0(1)° (Sn6, Sn7, S11, S13), 20.1(1)° (Sn3, Sn4, S4, S6) und 18.5(1)° (Sn8, Sn9, S14, S16). Der Grund der Verzerrung liegt unter anderem in der Bildung einer Ag–S-Bindung beziehungsweise Ag...S-Wechselwirkung<sup>12</sup> mit den zum Cluster hin gewandten  $\mu_3$ -S-Atomen der jeweiligen Sn/S-Vierringe. Die Ag–S-Bindungslängen betragen 2.4847(17) Å (Ag8–S11), 2.4543(16) Å (Ag2–S1), 2.6752(17) Å (Ag3–S4) und 2.6364(18) Å (Ag8–S14). Die Länge der Ag–S-Bindung korreliert demnach mit der Verzerrung des Sn/S-Vierrings. Im Fall der beiden zuerst genannten Fragmente gibt es zusätzlich Ag...S-Wechselwirkungen (Ag1...S3: 3.0057(16) Å, Ag7...S13: 3.0190(17) Å), die darüber hinaus zur Verzerrung beitragen könnten. Die entsprechenden Ag...S-Distanzen für die zuletzt genannten Fragmente betragen über 4 Å (Ag4...S6: 4.1435(17) Å, Ag7...S16: 4.2195(17) Å). Diese S-Atome (S6 und S16) sind zur Oberfläche des Clusters hin gerichtet und stehen für intermolekulare Wechselwirkungen zur Verfügung. Die geringe Stärke der Ag...S-Wechselwirkung wird im Röntgenbeugungsexperiment aufgrund der geringen Korrelation der thermischen Auslenkungskoeffizienten parallel zur Richtung der Wechselwirkung von beteiligten Ag- und S-Atomen ersichtlich. Bei der  $[R^4Sn(\mu-S)(\mu_3-S)]_2$ -Einheit sind die Ag...S-Distanzen der S-Atome des Sn/S-Vierrings lang (Ag5...S7: 3.2948(19) Å, Ag10...S17: 3.2730(16) Å). Dementsprechend ist der Schnittwinkel der E–Sn–E-Ebenen des Vierrings mit 6.9(1)° (Sn5, Sn10, S7, S17) und die Verzerrung perpendicular zur Ebene des Rings gering.

Die weitere Verknüpfung der fünf Sn/S-Vierringe mit dem Kern des Clusters geschieht über die verbleibenden sechs  $\mu_3$ -S-Atome (S2, S5, S10, S12, S15 und S20) und vier  $\mu_4$ -S-Atome (S8, S9, S18 und S19). Die Sn–S-Bindungen sind mit einer Bindungslänge von

<sup>12</sup>Es werden jeweils mit einem weiteren  $\mu_3$ -S-Atom Ag–S–Sn–S-Vierringe gebildet. Diese werden später diskutiert.



2.3865(16) Å bis 2.4039(16) Å kurz. Die Ag–S-Bindungen erfordern eine differenzierte Betrachtung. Die  $\mu_3$ -S-Atome verfügen über Ag–S-Bindungslängen in einem Bereich von 2.3856(16) Å bis 2.5633(18) Å, die  $\mu_4$ -S-Atome über einen Bereich von 2.3666(16) Å bis 2.9040(16) Å. Die  $\mu_3$ -S-Atome S5 und S15 bilden mit einem  $\mu_3$ -S-Atom des benachbarten Sn/S-Vierrings (S4 und S14) einen Ag–S–Sn–S-Vierring (Sn4–S4–Ag3: 80.15(5)°, Sn4–S5–Ag3: 85.21(5)°, S4–Ag3–S5: 92.37(5)°, S4–Sn5–S5: 99.67(6)°,  $\Sigma$  = 357.4°; Sn9–S14–Ag8: 82.45(5)°, Sn9–S15–Ag8: 86.71(6)°, S14–Ag8–S15: 89.93(5)°, S14–Sn9–S15: 96.91(6)°,  $\Sigma$  = 356.0°). Die Ag···Sn-Distanzen betragen in diesem Fall unter 3.5 Å (Ag3···Sn4: 3.3443(6) Å, Ag8···Sn9: 3.4007(7) Å). Im Rest der Verbindung gibt es keine Ag···Sn-Distanzen unterhalb von 3.5 Å. Durch die  $\mu_3$ -S-Atome S2 und S12 deutet sich ebenfalls die Bildung von Ag–S–Sn–S-Vierringen durch Beteiligung der  $\mu_3$ -S-Atome (S3 und S13) der benachbarten Sn/S-Vierringe an, welche allerdings eine Ag–S-Distanz von über 3 Å besitzen. Durch diesen Umstand sind die Ag–S–Sn–S-Vierringe deutlich verzerrt. Für S10 und S20 wird dieses Verhalten nicht beobachtet. Die Sn–S–Ag-Winkel der  $\mu_3$ -S-Atome betragen von 85.21(5)° bis 122.57(7)°, die Ag–S–Ag-Winkel von 72.65(5)° bis 103.76(6)°. Die  $\mu_4$ -S-Atome befinden im Gegensatz zu den  $\mu_3$ -S-Atomen näher zum Kern des Clusters hin. Die große Variation der Länge der Sn– $\mu_4$ -S-Distanzen würde auch eine Beschreibung in Form einer 3+1-Koordination erlauben, ist allerdings hauptsächlich auf die unterschiedlichen Koordinationsmodi der Ag-Atome zurückzuführen. Die Sn–S–Ag-Winkel der  $\mu_4$ -S-Atome betragen von 97.86(6)° bis 144.91(7)°, die Ag–S–Ag-Winkel betragen von 74.19(4)° bis 146.30(6)°.

Alle Ag-Atome sind ausschließlich von S-Atomen umgeben. Die Länge der Ag–S-Bindungen wird maßgeblich durch die Koordinationsumgebung der Ag-Atome beeinflusst. Wie zu erwarten ist, besitzen die linearen Ag-Atome (Ag1, Ag5, Ag7 und Ag10, S–Ag–S: 166.77(6)–169.97(6)°) mit 2.3823(16) Å bis 2.4340(16) Å kürzere Ag–S-Bindungen als die trigonal-planar umgebenen Ag-Atome (Ag2, Ag3, Ag6 und Ag8, S–Ag–S: 83.47(5)–143.31(6)°,  $\Sigma$  = 353.0–359.4°) mit 2.4543(16) Å bis 2.6752(17) Å und die tetraedrisch umgebenen Ag-Atome (Ag4 und Ag9, S–Ag–S: 83.47(5)–143.31(6)°) mit 2.4445(17) Å bis 2.9040(16) Å. Zusätzliche Ag···S-Wechselwirkungen sind, wie bereits zuvor erwähnt, zu den linear koordinierten Ag-Atomen Ag1 und Ag7 (Ag1···S3: 3.0057(16) Å, Ag7···S13: 3.0190(17) Å) präsent und führen zu einer 2+1-Koordination. Ebenso gibt es schwache Ag···S-Wechselwirkungen zu den trigonal-planar umgebenden Ag-Atomen Ag3 und Ag8 (Ag3···S8: 3.1833(17) Å, Ag8···S18: 2.9844(17) Å), was zu einer 3+1-Koordination führt.

Ein zentraler Ag-Vierring wird durch Ag $\cdots$ Ag-Wechselwirkungen zwischen Ag1, Ag2, Ag6 und Ag7 in Form eines *Butterfly*-Motivs gebildet. Die Ag $\cdots$ Ag-Distanzen betragen von 3.0539(7) Å bis 2.9353(7) Å, die Ag–Ag–Ag-Winkel liegen im Bereich von 87.629(19) bis 89.37(2)° ( $\Sigma = 353.4^\circ$ ). An diesem Vierring befinden sich verknüpft über Ag3 (Ag2 $\cdots$ Ag3: 2.9690(8) Å) und Ag8 (Ag6 $\cdots$ Ag8: 2.9847(8) Å) zwei Ag<sub>2</sub>-Dimere (Ag3 $\cdots$ Ag4: 3.1363(8) Å, Ag8 $\cdots$ Ag9: 3.1388(7) Å). Größere Ag $\cdots$ Ag-Kontakte mit einer Distanz von über 3.3 Å werden durch das terminale Ag-Atome der Dimere zum verknüpfenden Atome des Ag-Vierlings gebildet (Ag2 $\cdots$ Ag4: 3.4020(8) Å, Ag6 $\cdots$ Ag9: 3.3260(7) Å). Dadurch bilden sich Ag-Dreiringe mit Ag–Ag–Ag-Winkeln im Bereich von 53.826(16)° bis 67.665(19)°. Die separaten Ag-Atome Ag5 und Ag10 (Ag5 $\cdots$ Ag10: 2.9640(7) Å) sind über 3.5 Å von den anderen Ag-Atomen entfernt.

Die Strukturparameter des anorganischen Ag/S-Kerns des Clusters fügen sich gut in die reichhaltige Literatur zu dem Thema der binären Silbersulfid-Clustern ein, wie zum Beispiel für den Cluster [Ag<sub>188</sub>S<sub>94</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>30</sub>] (R = *n*Pr, *n*Bu).<sup>[225]</sup> Die Strukturparameter der Organozinn-Einheiten sind denen der in dieser Arbeit bereits besprochenen binären und ternären Verbindungen ähnlich.

Innerhalb des Clusters zeigen sich durch kurze N $\cdots$ N-Kontakte intramolekulare N–H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N4 und N16 (N4 $\cdots$ N16: 3.337(8) Å) sowie zwischen N6 und N14 (N4 $\cdots$ N16: 3.493(3) Å). Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bestehen zwischen N6 und N6<sup>a</sup> (N6 $\cdots$ N6<sup>a</sup>: 3.358(8) Å), N6 und N16<sup>a</sup> (N6 $\cdots$ N16<sup>a</sup>: 3.129(8) Å), N16 und N14<sup>a</sup> (N16 $\cdots$ N14<sup>a</sup>: 3.149(7) Å) sowie N18 und N20<sup>b</sup> (N18 $\cdots$ N20<sup>b</sup>: 3.149(7) Å) ( $[a] = 0.75 - y, 0.25 + x, 0.25 + z$  und  $[b] = 1 - x, 1 - y, 1 - z$ ). Weiterhin gibt es — auch über teilweise fehlgeordnete kokristallisierte Dichlormethan-Moleküle — schwache C–H $\cdots$ N-, C–H $\cdots$ Cl- und C–H $\cdots$ S-Wechselwirkungen in allen Raumdimensionen.

Die Reaktion von Verbindung **1** in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 3 Moläquivalenten [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] sowie einem Überschuss von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S und anschließendem Übersichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] (**34**) in Form farbloser Platten. Verbindung **34** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit den Zellparametern  $a = 14.5079(6)$  Å,  $b = 12.1592(5)$  Å,  $c = 15.0025(6)$  Å,  $\beta = 103.390(3)^\circ$  und  $V = 2574.57(18)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 2$ . Eine Hälfte des Clusters befindet sich innerhalb der asymmetrischen Einheit. Die zweite Hälfte des Clusters wird durch Inversionssymmetrie generiert. Eine zentrale [R<sup>1</sup>Sn( $\mu$ -S)]<sub>2</sub>-Einheit wird durch zwei [Au(PPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -S)]-Einheiten terminiert. Die Molekülstruktur von Verbindung **34** im Kristall wird in Abbildung 3.52, links, dargestellt. Wiederum be-

sitzen die Sn-Atome trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. S- und O-Atome befinden sich auf den axialen Positionen und C- und zwei S-Atome besetzen die äquatorialen Positionen. Die Au-Atome sind von einem  $\mu$ -S-Atom und einem terminalen PPh<sub>3</sub>-Substituenten linear koordiniert (Au1–S2: 2.291(2) Å, Au1–P1: 2.260(2) Å, P1–Au1–S2: 178.29(9)°). Die linearen [Au(PPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -S)]-Einheiten zeigen in einem *trans*-Arrangement voneinander weg. Au–( $\mu$ -S)–Sn-Einheiten wurde bislang nicht strukturell charakterisiert. Der Au1–S2–Sn1-Winkel beträgt 96.63(9)°. Innerhalb von 5 Å sind keine Au...Au-Kontakte präsent. Der sterische Anspruch der PPh<sub>3</sub>-Substituenten in Kombination mit den sterisch anspruchsvollen bidentaten organischen Liganden unterbinden anscheinend aurophile Wechselwirkungen. Intermolekular verknüpfen sich die Moleküle über C–H...S-Wechselwirkungen in allen Raumdimensionen.

Die *in situ*-Reaktion der Reaktionslösung von Verbindung **34** mit Hydrazinhydrat, Filtration und anschließendem Übersichten des Filtrats mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>]·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**35**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) in Form farbloser Platten.<sup>13</sup> Verbindung **35**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit den Zellparametern  $a = 8.5220(5)$  Å,  $b = 12.3547(9)$  Å,  $c = 17.3906(10)$  Å,  $\alpha = 77.566(5)^\circ$ ,  $\beta = 83.985(5)^\circ$ ,  $\gamma = 71.477(5)^\circ$  und  $V = 1694.12(19)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 1$ . Verbindung **35** verfügt im anorganischen Kern des Komplexes über die gleiche Konnektivität wie Verbindung **34** (siehe Abbildung 3.52, rechts). Die Strukturparameter beider Komplexe sind ähnlich (Au1–S2: 2.298(3) Å, Au1–P1: 2.250(3) Å). Der P1–Au1–S2-Winkel der Einheit fällt mit 172.84(12)° geringer aus. Die [Au(PPh<sub>3</sub>)( $\mu$ -S)]-Einheiten liegen hier, durch den Einfluss des funktionalisierten organischen Liganden R<sup>4</sup> mit Hydrazongruppen, in Form eines *cis*-Arrangements vor. Dies wird durch Betrachtung des Diederwinkels Au1–S2–Sn1–S1 deutlich. Er beträgt in Verbindung **34** 154.52(8)° und differiert im Vergleich zu Verbindung **35** mit 19.79(17)° stark. Auch der Au1–S2–Sn1-Winkel zeigt mit 103.86(13)° eine signifikante Abweichung.

Im Kristallgitter von **35**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gibt es vielfältige intermolekulare C–H...Cl- und C–H...S-Kontakte. Die N2...N2<sup>c</sup>-Distanz beträgt 3.56(2) Å ( $[c] = 1-x, 1-y, -z$ ). Hier gibt es unter Umständen die Möglichkeit zur Bildung von selbstkomplementären intermolekularen N–H...N Wasserstoffbrückenbindungen in Richtung der kristallographischen *a*-Achse. H-Atome wurden zwar auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden, allerdings ist deren Position aufgrund der limitierten Qualität des Röntgenbeugungsexperiments nicht zweifelsfrei zu bestimmen. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Ver-

<sup>13</sup>Das erneute Lösen des Niederschlags in Dichlormethan und anschließendes Übersichten der Lösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>]·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Eine strukturelle Diskussion der Verbindung erfolgt ab Seite 150.

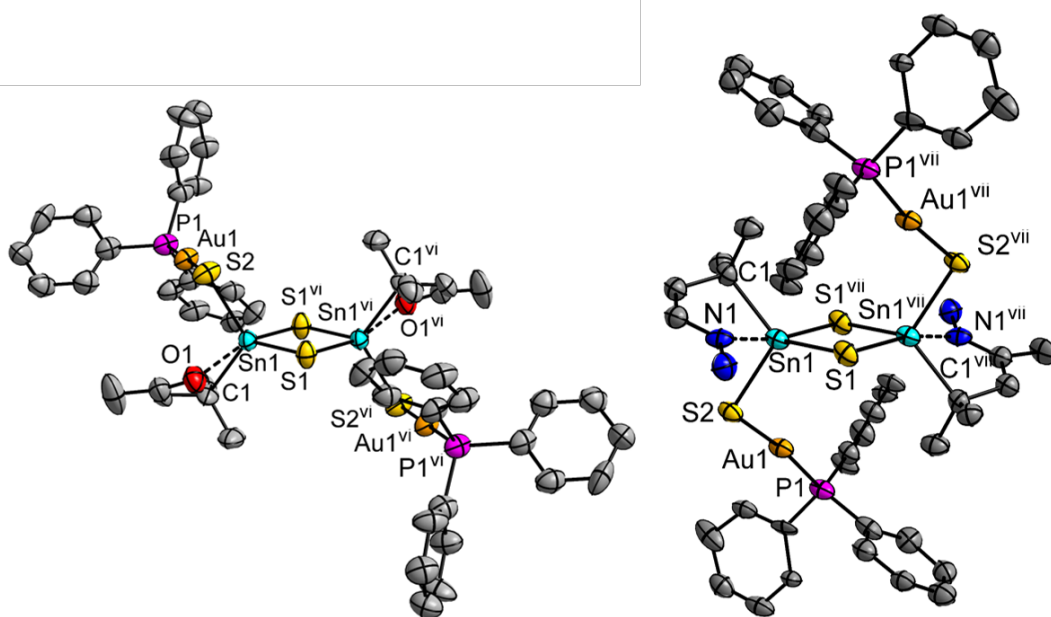


Abbildung 3.52: Molekülstruktur von Verbindungen **34** (links) und **35** (rechts) im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **34**: C1–Sn1: 2.189(8), O1–Sn1: 2.714(6), S1–Sn1: 2.402(2), S1–Sn1<sup>vi</sup>: 2.463(2), S2–Sn1: 2.380(2), Au1–S2: 2.291(2), Au1–P1: 2.260(2); S1–Sn1–O1: 68.9(3), O1–Sn1–S1<sup>vi</sup>: 165.38(2), S1–Sn1–S1<sup>vi</sup>: 93.70(7), S1–Sn1–S2: 110.22(9), P1–Au1–S2: 178.29(9), Sn1–S1–Sn1<sup>vi</sup>: 86.30(7), Au1–S2–Sn1: 96.63(9); Au1–S2–Sn1–S1: 154.52(8), Au1–S2–Sn1–S1<sup>vi</sup>: 52.24(11); [<sup>vi</sup>] = –x, 2–y, 1–z.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **35**: C1–Sn1: 2.186(14), N1–Sn1: 2.479(11), S1–Sn1: 2.421(4), S1–Sn1<sup>vii</sup>: 2.525(3), S2–Sn1: 2.389(3), Au1–S2: 2.298(3), Au1–P1: 2.250(3); S1–Sn1–N1: 72.8(4), N1–Sn1–S1<sup>vii</sup>: 167.4(3), S1–Sn1–S1<sup>vii</sup>: 90.94(11), S1–Sn1–S2: 107.39(11), P1–Au1–S2: 172.84(12), Sn1–S1–Sn1<sup>vii</sup>: 89.06(11), Au1–S2–Sn1: 103.86(13); Au1–S2–Sn1–S1: –80.15(16), Au1–S2–Sn1–S1<sup>vii</sup>: 19.79(17); [<sup>vii</sup>] = 2–x, 1–y, –z.

bindung **35** könnte auch die veränderte Konfiguration der  $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-S})]$ -Einheiten in Verbindungen **34** und **35** erklären, da nur durch die konformationelle Änderung eine solche Wechselwirkung realisiert werden kann. Innerhalb von 5 Å sind keine  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Kontakte präsent.

Die Strukturparameter der zentralen alternierenden Sn/S-Vierringe stimmen mit Verbindung **2** gut überein, ebenso wie mit der Organozinnverbindung  $[\{\text{Me}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\}\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ .<sup>[58]</sup>

$^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie von Verbindungen **34** und **35** zeigen das erwartete Verhalten. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 38.1 ppm beziehungsweise 39.0 ppm. Im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum kann eine Hochfeldverschiebung von Verbindung **34** mit einer chemischen Verschiebung von 51.2 ppm zu Verbindung **35** mit einer chemischen Verschiebung von -56.7 ppm beobachtet werden. Dieses Verhalten wird durch die unterschiedlichen organischen Substituenten  $\text{R}^1$  — mit  $\text{O}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination — und  $\text{R}^4$  — mit  $\text{N}\rightarrow\text{Sn}$ -Koordination — induziert. Es entspricht dem erwarteten Verhalten und wurde ähnlich in der Literatur beobachtet.<sup>[81,148]</sup>

Die Substitution der Triphenylphosphin-Einheiten  $\text{PPh}_3$  durch Trimethylphosphin  $\text{PMe}_3$  führt neben dem veränderten elektronischen Einfluss auf das Münzmetall zu einem veränderten sterischen Anspruch des Substituenten. Der TOLMAN-Kegelwinkel nimmt von  $145(4)^\circ$  auf  $118(4)^\circ$  ab.<sup>[226]</sup> Dies begünstigt zusätzliche Wechselwirkungen zum Metallatom, wie sich am Beispiel der Verbindungen  $[(\text{R}^1\text{Sn})_2(\text{AuPMe}_3)_2\text{S}_4]$  (**36**) und  $[(\text{R}^4\text{Sn})_2(\text{AuPMe}_3)_2\text{S}_4]$  (**37**) zeigt. Diese sind in ihrer Zusammensetzung bis auf die Phosphin-Substituenten mit **34** und **35** identisch, zeigen allerdings in Abhängigkeit des organischen Substituenten am Zinnatom intra- sowie intermolekulare  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen. Die  $[\text{Sn}-\text{S}-\text{Au}]$ -Einheit wirkt dabei wie ein Scharnier, das verschiedene Ausrichtungen der linearen  $[\text{S}-\text{Au}-\text{P}]$ -Fragmente ermöglicht. Die Darstellung der Verbindungen erfolgte analog zur Darstellung von **34** und **35**.

Verbindung **36** kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit den Zellparametern  $a = 14.7863(5)$  Å,  $b = 11.8553(5)$  Å,  $c = 17.8054(7)$  Å und  $V = 3121.2(2)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 4$ . Abbildung 3.53, oben, zeigt die Molekülstruktur im Kristall. Die Strukturparameter des anorganischen Kerns der Verbindung sind ähnlich zu Verbindung **34**. Eine Zusammenfassung ausgewählter Strukturparameter von Verbindungen **34–37** findet sich in Tabelle 3.20. Die  $\text{Au1}-\text{S1}$ -Bindungslänge ist mit  $2.3092(14)$  Å leicht kürzer als in Verbindung **34**, der  $\text{Sn1}-\text{S1}-\text{Au1}$ -Winkel ist mit  $91.62(5)^\circ$  deutlich spitzer. Über selbstkomplementäre  $\text{Au}\cdots\text{Au}$ -Wechselwirkungen bildet sich eine

eindimensionale Kette entlang der kristallographischen  $b$ -Achse (siehe Abbildung 3.53, unten). Zwei [S–Au–PMe<sub>3</sub>]-Einheiten stehen sich dabei mit einer Au···Au-Distanz von 3.6413(5) Å in entgegengesetzter Ausrichtung gegenüber. Die lineare Koordination des zentralen Au-Atoms wird insbesondere durch die sterische Repulsion der Trimethylphosphin-Gruppen der gegenüberliegenden [S–Au–P]-Einheit leicht verzerrt (P1–Au1–S2: 172.87(5)°). Die aurophile Wechselwirkung ist in diesem Fall schwach. Die Au···Au-Distanz ist weit von der Bindungslänge in kubischem Gold (2.89 Å) entfernt und außerhalb typischer Au<sup>I</sup>···Au<sup>I</sup>-Gleichgewichtsdistanzen von 2.5–3.5 Å.<sup>[227]</sup>

Verbindung **37** kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Zellparametern  $a = 15.6147(4)$  Å,  $b = 12.4310(4)$  Å,  $c = 17.8723(5)$  Å,  $\beta = 107.931(2)^\circ$  und  $V = 3300.62(16)$  Å<sup>3</sup> mit  $Z = 4$ . Obwohl die Konnektivität der Verbindung mit Ausnahme der Phosphin-Einheit analog zu **35** ist, zeigt sich eine andere Molekülstruktur. Die  $\mu$ -S-Substituenten der [S–Au–PMe<sub>3</sub>]-Einheiten am nahezu planaren alternierenden Sn/S-Vierring ( $\Sigma = 359.8^\circ$ ) befinden sich in einem *cis*-Arrangement, woraus eine intramolekulare Au···Au-Wechselwirkung resultiert. Die Au···Au-Distanz beträgt 3.2835(2) Å und liegt damit im typischen Bereich der aurophilen Wechselwirkung. Die [S–Au–PMe<sub>3</sub>]-Einheiten stehen sich orthogonal gegenüber, sodass sterische Repulsion der Trimethylphosphin-Gruppen vermieden wird. Im Vergleich zu **35** sind in diesem Fall die Sn–S–Au-Winkel (Sn1–S3–Au1: 99.31(3)°, Sn2–S4–Au2: 98.05(3)°) spitzer. Die Verzerrung der linearen Koordinationsumgebung der Au-Atome ist ähnlich (P1–Au1–S3: 172.23(3)°, P2–Au2–S4: 170.29(3)°) wie auch die Strukturparameter des alternierenden Sn/S-Vierrings.

Die Wasserstoffatome der N–H-Gruppen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Jeweils ein N–H-Proton der Hydrazongruppen (H1 und H3) besitzt eine bifurkale Wasserstoffbrückenbindung zu einem intramolekularen und einem intermolekularen S-Atom. Durch selbstkomplementäre Wechselwirkungen kommt es zur Bildung einer Kette entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (siehe Abbildung 3.54, unten). Die bifurkalen Wasserstoffbrückenbindungen sind lang und gewinkelt (N–S: 3.232(3)–3.623(3) Å, N–H–S: 119(4)–129(4)°). Weitere schwache C–H-Kontakte führen zu einer dreidimensionalen Verknüpfung innerhalb des Kristallgitters.

Die <sup>119</sup>Sn-chemische Verschiebung von Verbindung **36** in Dichlormethan bei Raumtemperatur beträgt 53.4 ppm. Die <sup>3</sup>J-Kopplung zum <sup>31</sup>P-Atom wird aufgelöst und beträgt 38.9 Hz. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von –4.9 ppm sichtbar. In Verbindung **37** beträgt die <sup>119</sup>Sn-chemische Verschiebung –53.1 ppm. Auch hier wird die <sup>3</sup>J<sub>119Sn–31P</sub>-Kopplung aufgelöst und beträgt

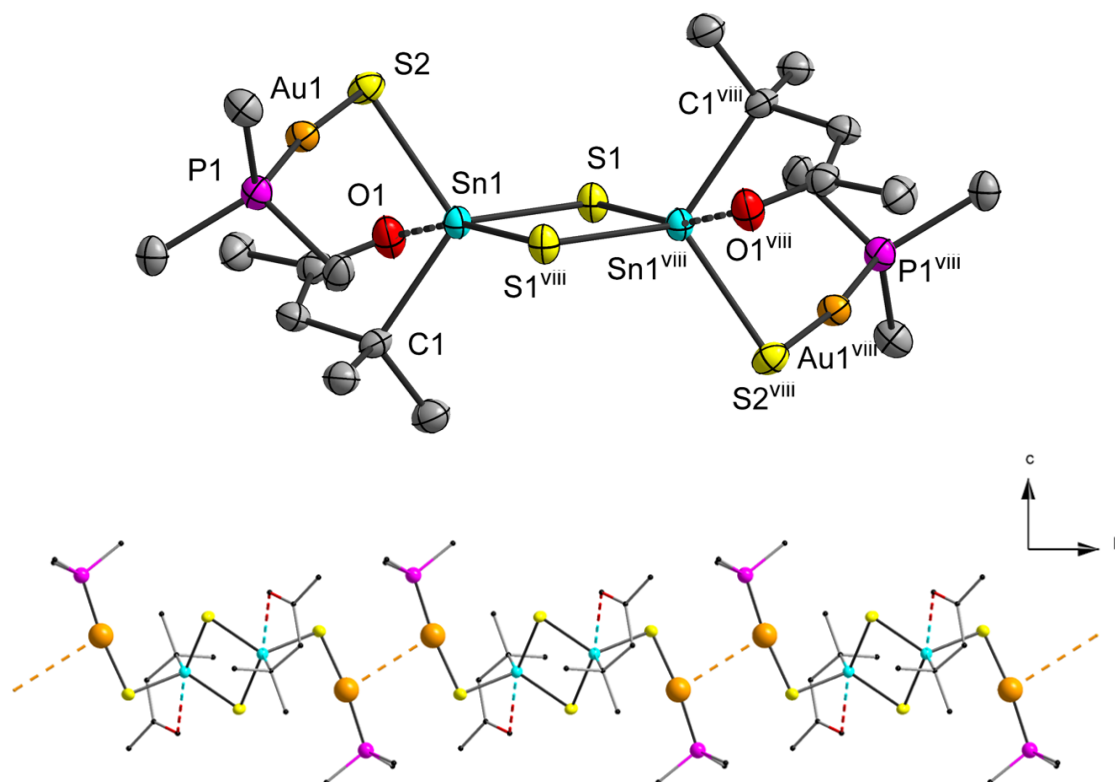


Abbildung 3.53: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **36** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Unten: Intermolekulare Au...Au-Wechselwirkung (gestrichelt hervorgehoben) entlang der kristallographischen *b*-Achse im Kugel-Stab-Modell. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für N-H-Gruppen, welche auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden wurden, als graue isotrope Sphären dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **36**:  
 C1–Sn1: 2.172(6), O1–Sn1: 2.805(4), S1–Sn1: 2.4191(16), S1–Sn1<sup>viii</sup>: 2.4533(15), S2–Sn1: 2.3939(16), Au1–S2: 2.3092(14), Au1–P1: 2.2616(15), Au1–Au1<sup>d</sup>: 3.6413(5), P1–S2<sup>d</sup>: 3.910(2); S1–Sn1–O1: 67.39(18), O1–Sn1–S1<sup>viii</sup>: 164.02(9), S1–Sn1–S1<sup>viii</sup>: 92.70(5), S1–Sn1–S2: 113.51(5), P1–Au1–S2: 172.87(5), Sn1–S1–Sn1<sup>viii</sup>: 87.30(5), Au1–S2–Sn1: 91.62(5); Au1–S2–Sn1–S1: –155.66(5), Au1–S2–Sn1–S1<sup>viii</sup>: –53.16(7); [*viii*] = 1–*x*, –*y*, 1–*z*; [*d*] = 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*.

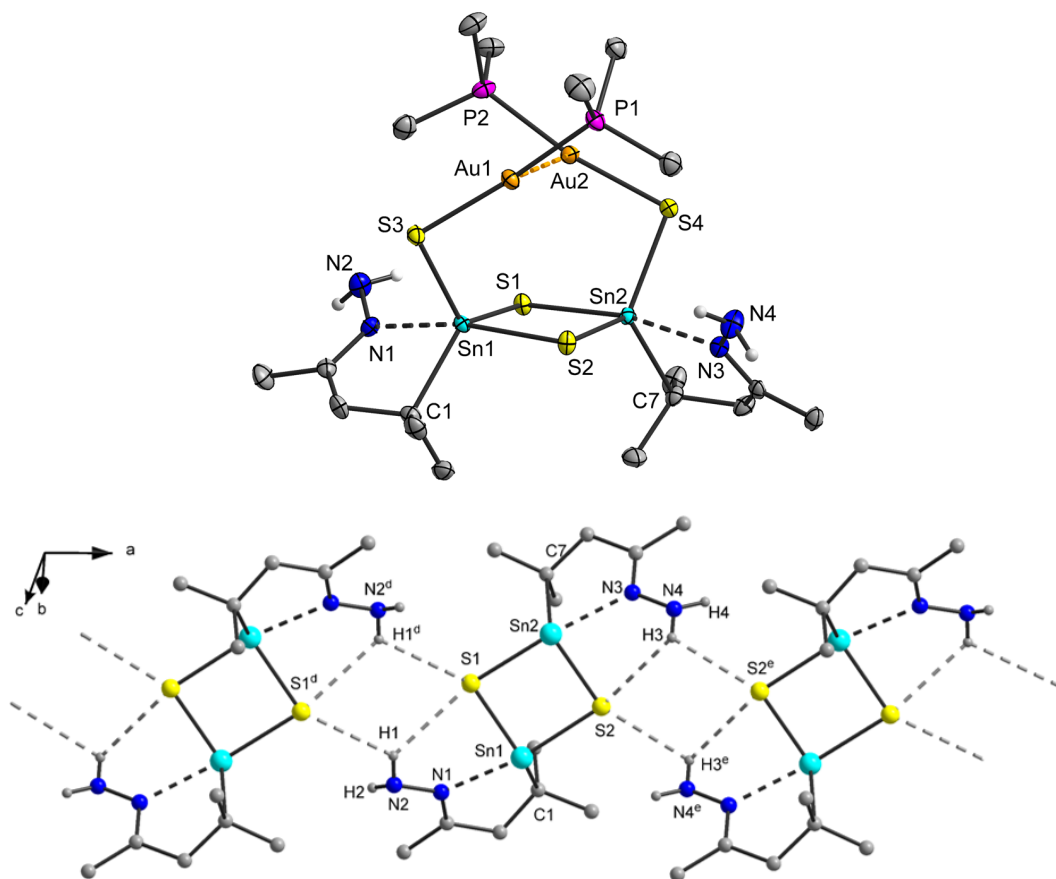


Abbildung 3.54: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **37** im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Unten: Wasserstoffbrückenbindungen entlang der kristallographischen *a*-Achse. [S-Au-PMe<sub>3</sub>]-Einheiten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Nur N-H-Protonen sind als graue isotrope Sphären dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **37**: C1–Sn1: 2.189(4), N1–Sn1: 2.454(3), S1–Sn1: 2.4083(9), S2–Sn1: 2.5256(9), S3–Sn1: 2.3960(10), C7–Sn2: 2.186(4), N3–Sn2: 2.424(3), S1–Sn2: 2.5392(8), S2–Sn2: 2.3895(9), S4–Sn2: 2.3826(9), Au1–S3: 2.3113(8), Au1–P1: 2.2561(9), Au2–S4: 2.3238(9), Au2–P2: 2.2529(10), Au1–Au2: 3.2835(2); C1–Sn1–N1: 74.82(12), N1–Sn1–S2: 166.29(8), S1–Sn1–S2: 90.50(3), S1–Sn1–S3: 120.93(3), S2–Sn1–S3: 101.09(3), C7–Sn2–N3: 75.32(11), N3–Sn2–S1: 169.29(7), S1–Sn2–S2: 90.60(3), S1–Sn2–S4: 98.82(3), S2–Sn2–S4: 119.34(3), P1–Au1–S3: 172.23(3), P2–Au2–S4: 170.29(3), Sn1–S1–Sn2: 88.97(3), Sn1–S2–Sn2: 89.71(3), Au1–S3–Sn1: 99.31(3), Au2–S4–Sn2: 98.05(3); Au1–S3–Sn1–S1: –61.28(4), Au1–S3–Sn1–S2: 36.07(4), Au2–S4–Sn2–S1: 27.44(4), Au2–S4–Sn2–S2: –68.26(4), P1–Au1–Au2–S4: 62.70(4), P2–Au2–Au1–S3: –66.21(3); N2–S1: 3.413(4), N2–H1–S1: 129(4), N2–S1<sup>d</sup>: 3.623(3), N2–H1–S1<sup>d</sup>: 124(4), N4–S2: 3.484(4), N4–H3–S2: 124(4), N4–S2<sup>e</sup>: 3.232(3), N4–H3–S2<sup>e</sup>: 119(4); [*d*] = –*x*, 1–*y*, 1–*z*; [*e*] = 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*.



Tabelle 3.20: Ausgewählte Strukturparameter in Å und ° von Verbindungen **34** (X = O), **35** (X = N), **36** (X = O) und **37** (X = N). Es sind jeweils die kürzesten Au···Au-Distanzen angegeben.

	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>
C–Sn	2.189(8)	2.186(14)	2.172(6)	2.186(4)– 2.189(4)
X–Sn	2.714(6)	2.479(11)	2.805(4)	2.424(3)– 2.454(3)
S–Sn	2.380(2)– 2.463(2)	2.389(3)– 2.525(3)	2.3939(16)– 2.4533(15)	2.3826(9)– 2.5392(8)
Au–S	2.291(2)	2.298(3)	2.3092(14)	2.3113(8)– 2.3238(9)
Au–P	2.260(2)	2.250(3)	2.2616(15)	2.2529(10)– 2.2561(9)
C–Sn–X	68.9(3)	72.8(4)	67.39(18)	74.82(12)– 75.32(11)
S–Sn–S	93.70(7)– 110.22(9)	90.94(11)– 107.39(11)	92.70(5)– 113.51(5)	90.50(3)– 120.93(3)
Sn–S–Sn	86.30(7)	89.06(11)	87.30(5)	88.97(3)– 89.71(3)
Sn–S–Au	96.63(9)	103.86(13)	91.62(5)	98.05(3)– 99.31(3)
S–Au–P	178.29(9)	172.84(12)	172.87(5)	170.29(3)– 172.23(3)
Au–Au	7.9351(6)	8.0229(9)	3.6413(5)	3.2835(2)

37.3 Hz. Die veränderte Substitution des bidentaten organischen Substituenten am Sn-Atom verändert die  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung mit  $-4.8\text{ ppm}$  nur geringfügig.  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie von Verbindungen **36** und **37** zeigen das erwartete Verhalten.

### 3.8.2 Darstellung eines Münzmetall-Organozinnselenid-Clusters

Nach der Diskussion der Münzmetall-Organozinnsulfid-Clusters soll nun das Beispiel eines Münzmetall-Organozinnselenid-Clusters diskutiert werden. Die Darstellung erfolgte analog zu den entsprechenden Sulfid-Verbindungen. Die Reaktion von Verbindung **11** und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  sowie einem Überschuss von  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  und anschließendem Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von  $[(\text{R}^1\text{Sn})_6(\text{CuPPh}_3)_2(\text{Cu}_2\text{Sn})\text{Se}_{12}]\cdot 8\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**38**· $8\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in Form orangefarbener Oktaeder. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P2_13$  mit  $Z = 4$ . Die Zellparameter betragen  $a = 23.6386(5)\text{ \AA}$  und  $V = 13208.9(8)\text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur von Verbindung **38** im Kristall ist in Abbildung 3.55 dargestellt. Innerhalb der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Drittel des Clusters. Durch eine  $C_3$ -Achse wird der Rest des Clusters generiert. Die  $C_3$ -Achse verläuft entlang der Cu–P-Bindungen durch den Kern des Clusters, wodurch der Kern des Clusters fehlgeordnet wird. Folgerichtig besitzt der Cluster *pseudo*  $C_3$ -Symmetrie.

Die Verbindung besteht aus drei  $\{[(\text{R}^1\text{Sn})_2(\mu\text{-Se})(\mu_3\text{-Se})](\mu_3\text{-Se})_2\}$ -Fragmenten und zwei  $[\text{CuPPh}_3]$ -Einheiten, welche einen  $[\text{Cu}_2\text{Sn}]$ -Kern umgeben. Die  $\{[(\text{R}^1\text{Sn})_2(\mu\text{-Se})(\mu_3\text{-Se})](\mu_3\text{-Se})_2\}$ -Fragmente besitzen einen zentralen alternierenden  $[\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ -Vierring, welcher leicht gewinkelt ist ( $\Sigma = 352.3^\circ$ ). Die Sn-Atome innerhalb des Vierrings besitzen jeweils eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung mit den O-Atomen der bidentaten organischen Substituenten und dem  $\mu_3\text{-Se1}$ -Atom auf den axialen Positionen (O1–Sn1–Se1:  $161.56(11)^\circ$ , O2–Sn2–Se1:  $170.12(11)^\circ$ ). Durch den *trans*-Einfluss der O-Atome sind die Sn1–Se1- und Sn2–Se1-Bindungen mit  $2.6223(10)\text{ \AA}$  und  $2.6005(9)\text{ \AA}$  um etwa  $0.06\text{ \AA}$  länger als die Sn1–Se2- und Sn2–Se2-Bindungen mit  $2.5524(9)\text{ \AA}$  und  $2.5530(9)\text{ \AA}$ . Über die  $\mu_3\text{-Se}$ -Atome Se3 und Se4 werden jeweils sowohl kovalente Bindungen zu den  $[\text{CuPPh}_3]$ -Einheiten als auch zusätzlich über das  $\mu_3\text{-Se1}$ -Atom zum  $[\text{Cu}_2\text{Sn}]$ -Kern des Clusters gebildet.

Die Cu-Atome der  $[\text{CuPPh}_3]$ -Einheiten besitzen eine tetraedrische Koordinationsumgebung (P1–Cu1–Se3:  $113.54(3)^\circ$ , P2–Cu2–Se3:  $112.76(3)^\circ$ ). Sowohl die Cu- als auch die P-Atome besetzen spezielle Positionen auf der  $C_3$ -Achse. In der Folge liegt jeweils nur ein Phenylring der  $\text{PPh}_3$ -Einheiten innerhalb der asymmetrischen Einheit. Die Cu–P-

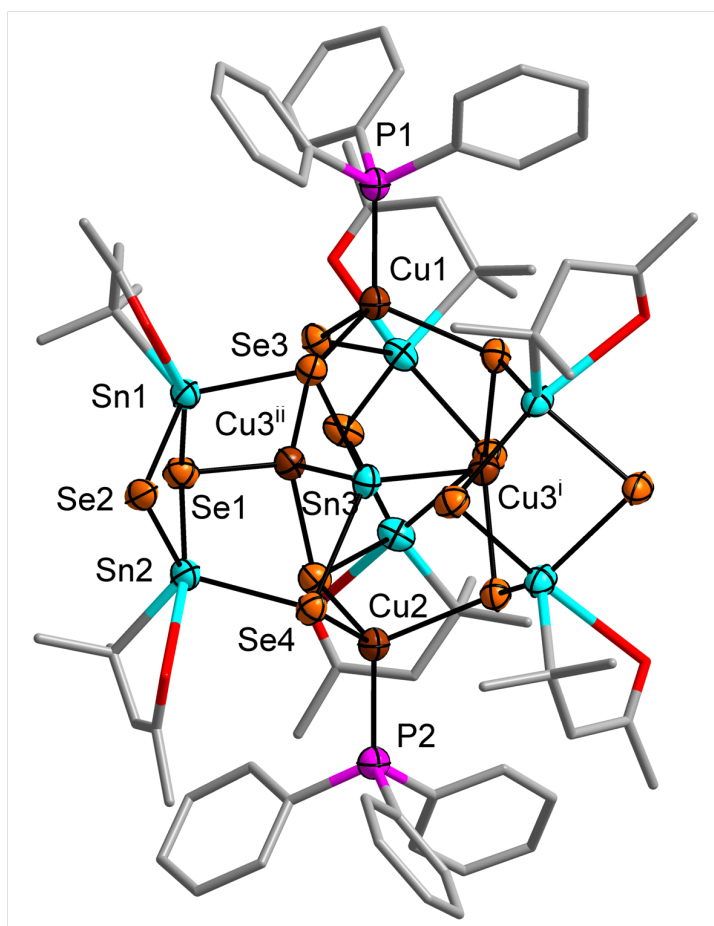


Abbildung 3.55: Molekülstruktur von Verbindung **38** im Kristall ohne Fehlordnung. Die Ellipsoide entsprechen 30%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden organische Liganden ohne Wasserstoffatome als Stäbe dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. ° von Verbindung **37**:  
 C1–Sn1: 2.214(7), O1–Sn1: 2.613(5), Se1–Sn1: 2.6233(10), Se2–Sn1: 2.5524(9), Se3–Sn1: 2.4982(8), C7–Sn2: 2.174(9), O2–Sn2: 2.689(5), Sn2–Se1: 2.6005(9), Se2–Sn2: 2.5530(9), Se4–Sn2: 2.5042(9), Cu3<sup>i</sup>–Sn3: 2.6979(18), Cu3<sup>ii</sup>–Sn3: 2.7472(18), Sn3–Se1<sup>i</sup>: 3.0064(16), Sn3–Se3: 2.7561(16), Sn3–Se4: 2.7456(16), Cu1–P1: 2.277(3), Cu1–Se3: 2.5089(9), Cu2–P2: 2.274(4), Cu2–Se4: 2.5049(8), Cu3–Se1<sup>i</sup>: 2.3174(15); C1–Sn1–O1: 75.6(3), O1–Sn1–Se1: 161.56(11), Se1–Sn1–Se2: 91.95(3), Se1–Sn1–Se3: 108.11(3), Se2–Sn1–Se3: 109.23(3), C7–Sn2–O2: 70.5(3), O2–Sn2–Se1: 170.12(11), Se1–Sn2–Se2: 92.47(3), Se1–Sn2–Se4: 107.53(3), Se2–Sn2–Se4: 111.91(3), Cu3<sup>i</sup>–Sn3–Cu3<sup>ii</sup>: 87.87(4), Se3–Sn3–Se4: 112.71(5), Cu3<sup>i</sup>–Sn3–Se3: 122.3(6), Cu3<sup>i</sup>–Sn3–Se4: 123.0(6), Cu3<sup>ii</sup>–Sn3–Se3: 97.87(5), Cu3<sup>ii</sup>–Sn3–Se4: 98.8(5), Se3–Cu1–Se3<sup>i</sup>: 105.11(4), P1–Cu1–Se3: 113.54(3), Se4–Cu2–Se4<sup>i</sup>: 105.99(4), P2–Cu2–Se4: 112.76(3), Se1–Cu3<sup>ii</sup>–Se3<sup>ii</sup>: 108.0(6), Se1–Cu3<sup>ii</sup>–Se4<sup>ii</sup>: 105.2(5), Se1–Cu3<sup>ii</sup>–Sn3: 94.7(5), Cu3<sup>ii</sup>–Sn3–Se1<sup>i</sup>: 179.0(6), Sn1–Se1–Sn2: 82.75(3), Sn1–Se1–Cu3<sup>ii</sup>: 107.14(4), Sn2–Se1–Cu3<sup>ii</sup>: 109.71(4), Sn1–Se2–Sn2: 85.11(3); [*i*] = y, z, x; [*ii*] = z, x, y.

und Cu–Se-Bindungslängen liegen mit 2.274(3)–2.277(3) Å beziehungsweise 2.5049(9)–2.5089(9) Å im erwarteten Bereich.

Der [Cu<sub>2</sub>Sn]-Kern ist aufgrund der *C*<sub>3</sub>-Symmetrie fehlgeordnet. Auf der Differenz-FOURIER-Karte werden innerhalb der asymmetrischen Einheit zwei Bereiche mit Elektronendichte gefunden, welche zu einem Drittel als Sn-Atom und zu zwei Dritteln als Cu-Atome interpretiert und verfeinert wurden. Die quantitative sowie qualitative Zuordnung der Cu- und Sn-Atome wurde mittels EDX bestätigt. Innerhalb eines Clusters liegt dementsprechend eine gewinkelte [Cu–Sn–Cu]-Einheit vor, die statistisch fehlgeordnet ist. Eine mögliche Darstellung des Kerns ohne Fehlordnung ist in Abbildung 3.55 vorgeschlagen.

Im [Cu<sub>2</sub>Sn]-Kern sind die Cu-Atome trigonal-pyramidal umgeben. Die äquatorialen Positionen werden jeweils von Se-Atomen besetzt ( $\Sigma = 352.3^\circ$ ), während die axiale Position durch Sn3 eingenommen wird. Das Sn3-Atom in der formalen Oxidationsstufe +II besitzt eine 4+1-Koordination. In einem trigonal-pyramidalen Arrangement besetzen zwei Se-Atome und ein Cu-Atom die äquatorialen Positionen ( $\Sigma = 358.0^\circ$ ). Das verbleibende Cu-Atom besetzt die axiale Position. Das Se1<sup>*i*</sup>-Atom befindet sich auf der apikalen Position der trigonalen Pyramide (Cu3<sup>*ii*</sup>–Sn3–Se1<sup>*i*</sup>: 179.05(6)°, [*ii*] = z, x, y). Die Sn3...Se1<sup>*ii*</sup>-Distanz beträgt 3.0064(16) Å ([*i*] = y, z, x). Sie liegt deutlich oberhalb der Kovalenzradien und unterhalb der VAN-DER-WAALS-Radien von Sn- und Se-Atomen. Erneut kommt es zur Bildung von Cu–Sn<sup>II</sup>-Bindungen. Die Cu3<sup>*i*</sup>–Sn3-Bindungslänge ist mit 2.6979(18) Å kürzer als die Cu3<sup>*ii*</sup>–Sn3-Bindungslänge mit 2.7472(18) Å. Der Cu–Sn–Cu-Bindungswinkel beträgt 87.47(4)°. Die Cu–Se-Bindungslänge ist mit 2.3174(15) Å kürzer als die Cu–Se-Bindungen der tetraedrisch koordinierten Cu-Atome. Erwartungsgemäß sind die Sn<sup>II</sup>–Se-Bindungslängen mit 2.7456(16)–2.7561(16) Å länger als die Sn<sup>IV</sup>–Se-Bindungslängen.

Es sind keine ternären Sn/Cu/Se-Cluster in der Literatur bekannt. Die Sn<sup>IV</sup>–Se-Bindungslängen liegen im beobachteten Bereich der binären Organozinnsele- nid-Verbindungen. Die Cu–Se-Bindungslängen entsprechen denjenigen in binären Kupferselenid-Clustern wie [Cu<sub>12</sub>Se<sub>6</sub>(PPh<sub>2</sub>Et)<sub>8</sub>].<sup>[228]</sup>

Die Optimierung der Molekülstruktur mittels DFT-Methoden ergab ähnliche Strukturparameter wie das Röntgenbeugungsexperiment. Die Berechnung der natürlichen Ladung mittels NPA bestätigte die Gemischtvalenz der Verbindung (siehe Tabelle 3.21). Die formalen Sn<sup>IV</sup>-Atome besitzen Elementarladungen von +1.22 beziehungsweise +1.23, welche um den Faktor 2.1 größer sind als die Elementarladung des formalen Sn<sup>II</sup>-Atoms von +0.57. Alle Cu-Atome besitzen eine formale Oxidationsstufe von +I, was sich anhand

Tabelle 3.21: Ergebnisse der NPA ausgewählter Atome von Verbindung **38** in Elementarladungen.

Atom	Formale Oxidationsstufe	NPA-Ladung
(R <sup>1</sup> ) <u>Sn</u>	+IV	+1.22/+1.23
<u>Sn</u> -Cu	+II	+0.57
<u>Cu</u> -Sn	+I	+0.67/+0.69
<u>Cu</u> (PPh <sub>3</sub> )	+I	+0.71/+0.72
Se	-II	-0.56 bis -0.87

ihrer natürlichen Ladungen widerspiegelt. Die Cu-Atome mit Bindungen zum Sn<sup>II</sup>-Atom besitzen eine +0.67 beziehungsweise +0.69 nur minimal geringere natürliche Ladung als die Phosphin-substituierten Cu-Atome mit natürlichen Ladungen von +0.71 beziehungsweise +0.72.

### 3.8.3 Photophysikalische Untersuchungen an Verbindungen **7**, **34** und **35**

NILS W. ROSEMAN und Priv.-Doz. Dr. SANGAM CHATTERJEE vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg nahmen photophysikalische Untersuchungen an Verbindungen **7**, **34** und **35** im Rahmen eines Kooperationsprojektes vor. Die Verbindungen besitzen jeweils ein anorganisches [Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]-Grundgerüst mit R<sup>1</sup>- oder R<sup>4</sup>-Substituenten. In Verbindungen **34** und **35** sind die Cl-Substituenten von Verbindung **7** durch [SAuPPh<sub>3</sub>]-Substituenten ersetzt, welche in Abhängigkeit der organischen Substituenten andere relative Orientierungen zueinander besitzen.

Die Absorptionsspektren der Verbindungen in Dichlormethanolösung sind in Abbildung 3.56, links, dargestellt. Verbindung **7** besitzt eine Absorptionskante bei einer Wellenlänge von etwa 240 nm. Die Absorption der Gold-haltigen Verbindungen **34** und **35** sind erwartungsgemäß bathochrom verschoben und besitzen Absorptionskanten bei 270 nm beziehungsweise 280 nm. Bei niedrigeren Wellenlängen nimmt die Absorption ab. Alle untersuchten Proben zeigen eine nichtlineare Abhängigkeit der Absorption von der Konzentration. Bei hohen Konzentrationen tritt eine Sättigung auf. Dieses Verhalten weist auf Agglomerationseffekte in Lösung hin.

Die Festkörper UV/Vis-Absorptionsspektren an Einkristallen der Verbindungen sind in Abbildung 3.56, rechts, dargestellt. Verbindung **7** zeigt eine breite Absorptionskante

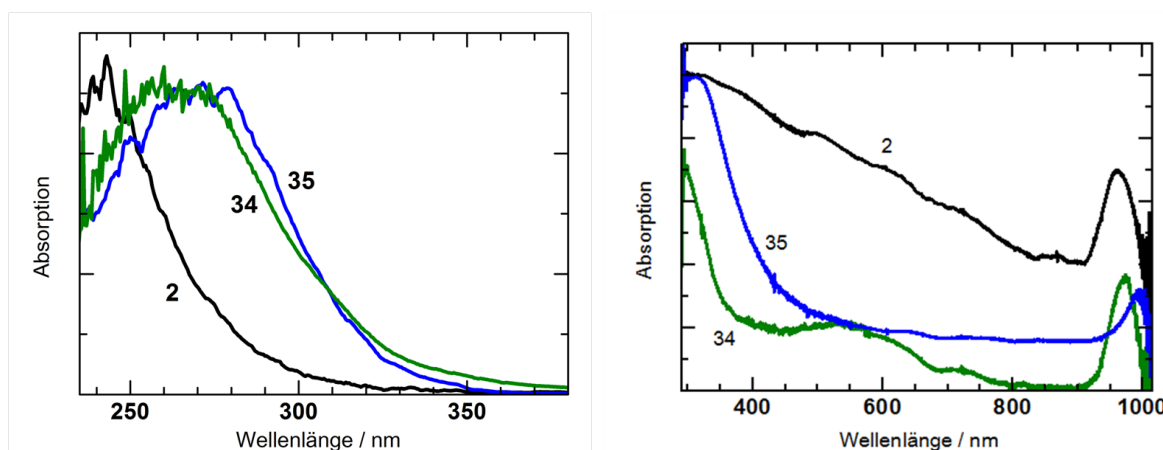


Abbildung 3.56: UV/Vis-Absorptionsspektren von Verbindungen **7** (schwarz), **34** (olivgrün) und **35** (blau) in Dichlormethanolösung (links) und im Festkörper (rechts).

bei einer Wellenlänge von 350 nm. Die Absorptionskanten von Verbindungen **34** und **35** fallen stärker ab und befinden sich bei Wellenlängen von etwa 300 nm beziehungsweise 350 nm. Zusätzlich besitzt jede Verbindung eine Absorption im IR-Bereich (**7**: 960 nm, **34**: 970 nm, **35**: 995 nm). Die Zuordnung dieser Absorptionsbanden wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. TD-DFT-Berechnungen der geringsten Singulett-Anregungsenergien zeigen, dass diese mit 3.09 eV (**7**), 2.45 eV (**34**) und 2.47 eV (**35**) eine deutlich höhere Energie besitzen.<sup>14</sup> Bei den Absorptionsbanden im IR-Bereich könnte es sich um stark gebundene Exzitonen handeln. Pump-Probe Experimente sind geplant, um die Identität dieses Befundes weiter aufzuklären.

Die hohe örtliche Auflösung der Experimente von 5  $\mu\text{m}$  ermöglichte die polarisationsaufgelöste Untersuchung der Absorption im Festkörper an dünnen kristallinen Proben von Verbindung **7** (siehe Abbildung 3.57). An der Absorptionskante zeigt die Verbindung eine starke optische Aktivität, während die optische Aktivität im Bereich des Absorptionsmaximums gering ist.

<sup>14</sup>Im Rahmen dieses Kapitels wurde das BP86-Funktional verwendet. Die geringsten berechneten Triplett-Anregungsenergien betragen 3.05 eV (**7**), 2.44 eV (**34**) und 2.46 eV (**35**).

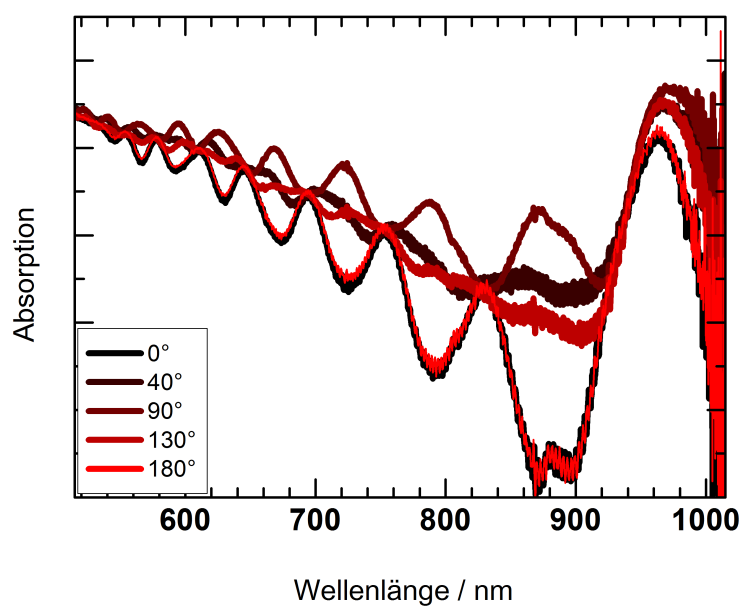
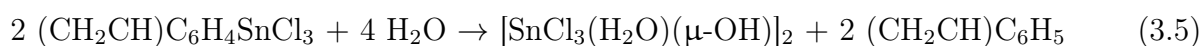


Abbildung 3.57: Polarisationsaufgelöste Messung der Absorption von Verbindung 7.

### 3.9 Darstellung und strukturelle Charakterisierung weiterer Verbindungen

Die im Folgenden aufgeführten Verbindungen  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**39**·3H<sub>2</sub>O),  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $[(\text{R}^5\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}] \cdot 2\text{PhN}_2\text{H}_3$  (**41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) und  $\{\text{Au}_2(\text{dppp})\}_2\text{AuS}_2][\text{SnCl}_3]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) wurden im Rahmen dieser Arbeit in kristalliner Form erhalten und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die quantitative Zuordnung der Schweratome der Verbindungen wurde durch komplementär an den Kristallen durchgeführte EDX-Analysen bestätigt. Die Verbindungen stellen im originären Sinne dieser Arbeit keine Zielverbindungen dar. Es sind die Produkte von Nebenreaktionen oder auch unvorhergesehenen Reaktionen. Die kristallographische Charakterisierung der Verbindungen lässt jedoch Rückschlüsse auf Prozesse zu, die während der Reaktionen in Lösung geschehen können. Darüber hinaus ist die Kenntnis ihrer Molekülstruktur von Interesse. In diesem Sinne erfolgt jeweils eine kurze strukturchemische Diskussion.

$[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**39**·3H<sub>2</sub>O) wurde durch langsames Verdampfen einer Lösung von 4-Vinylphenylzinntrichlorid (**C**) in Dichlormethan an feuchter Luft in Form farbloser Blöcke erhalten. Unter diesen Bedingungen wird die Sn–C-Bindung des Edukts unter Hydrolyse gebrochen. Der Bruch der Sn–C-Bindung steht bei Organozinnchloriden im Allgemeinen in Konkurrenz zum Bruch der polareren Sn–Cl-Bindung. Während bei Organoalkyl-Verbindungen die Hydrolyse der Sn–Cl-Bindung erwartet wird, ist bei Phenyl-substituierten Organozinnhalogeniden auch der Bruch der Sn–C-Bindung literaturbekannt.<sup>[229,230,231]</sup> Eine stöchiometrische Reaktionsgleichung zur Bildung von Verbindung **39** lautet folgendermaßen:



Die Verbindung stellt das teilweise dehydratisierte Analogon zur literaturbekannten Verbindung  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dar.<sup>[232,233]</sup> Verbindung **39**·3H<sub>2</sub>O kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*c* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Zellparameter betragen  $a = 12.1623(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.3446(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.0973(11) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.756(6)^\circ$  und  $V = 1519.55(17) \text{ \AA}^3$ . Durch Inversionssymmetrie wird ein zentraler alternierender Sn/O-Vierring gebildet. Das Zinnatom innerhalb der asymmetrischen Einheit besitzt eine oktaedrische Koordinationsumgebung, wobei Chlor- und Sauerstoffatome zueinander jeweils *trans*-ständige Positionen einnehmen. Die Strukturparameter der Verbindung sind innerhalb der Standardabweichung identisch zu dem literaturbekannten Tetrahydrat-Komplex und ähnlich der Ethoxyzinntrichlorid-Verbindung



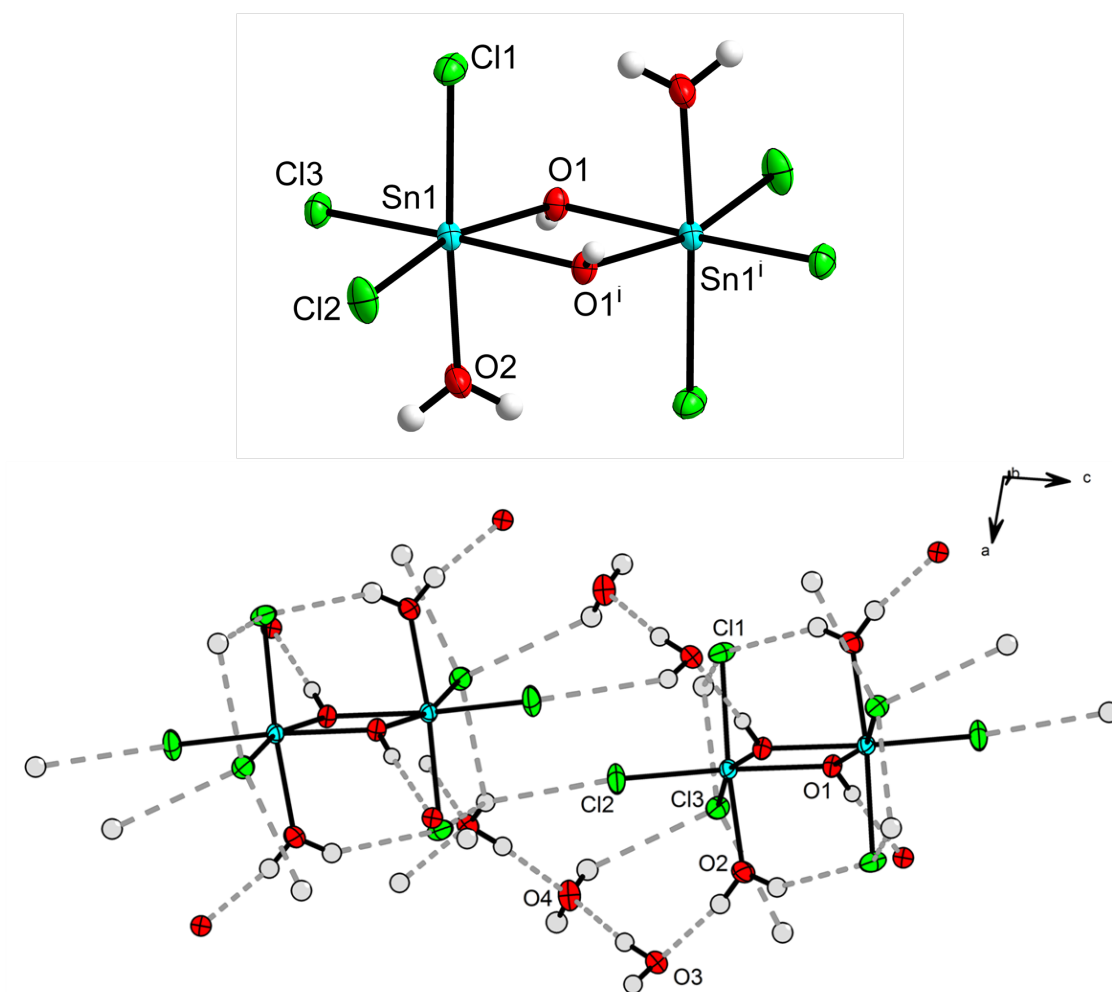


Abbildung 3.58: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **39** im Kristall.

Unten: Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk (graue gestrichelte Linien) in Verbindung **39**·3H<sub>2</sub>O. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind als isotrope graue Sphären dargestellt. Wasserstoffbrückenbindungen werden als graue gestrichelte Linien dargestellt.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: Sn1–Cl1: 2.3951(8), Sn1–Cl2: 2.3461(9), Sn1–Cl3: 2.3710(8), Sn1–O1: 2.066(2), Sn1–O1<sup>i</sup>: 2.077(2), Sn1–O2: 2.133(2); Sn1–O1–Sn1<sup>i</sup>: 107.06(9), O1–Sn1–O1<sup>i</sup>: 72.94(9), Cl1–Sn1–O1: 175.06(7), Cl2–Sn1–O1: 164.06(6), Cl3–Sn1–O1<sup>i</sup>: 164.75(6); O1–O3<sup>a</sup>: 2.689(3), O1–H1–O3<sup>a</sup>: 173(4), O2–Cl1<sup>i</sup>: 3.208(3), O2–H2–Cl1<sup>i</sup>: 157(4), O2–O3: 2.620(3), O2–H3–O3: 170(4), O3–O4: 2.758(3), O3–H4–O4: 169(4), O3–Cl3<sup>b</sup>: 3.350(3), O3–H5–Cl3<sup>b</sup>: 135(4), O3–Cl2<sup>iv</sup>: 3.409(2), O3–H5–Cl2<sup>c</sup>: 140(4), O3–Cl1<sup>d</sup>: 3.351(2), O3–H5–Cl1<sup>d</sup>: 128(3), O4–Cl3<sup>d</sup>: 3.4269(10), O4–H6–Cl3<sup>d</sup>: 127(4); [*i*] = 0.5–*x*, 0.5–*y*, 1–*z*; [*a*] = 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; [*b*] = 0.5+*x*, 0.5–*y*, *z*; [*c*] = 1–*x*, *y*, 0.5–*z*; [*d*] = 0.5+*x*, 0.5–*y*, *z*.

$[\text{SnCl}_3(\text{HOEt})(\mu\text{-OEt})]_2$ .<sup>[234]</sup> Die Molekülstruktur von Verbindung **39** im Kristall wird in Abbildung 3.58, oben, dargestellt. Durch Wasserstoffbrückenbindungen wird ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk gebildet. Die  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Brücken sind kurz und nahezu linear, während die  $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ -Brücken lang und gewinkelt sind. Das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk wird in Abbildung 3.58, unten, dargestellt.

$[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**40** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurde nach Lösen des Niederschlags bei der Darstellung von Verbindung **35** in Dichlormethan und Übersichten mit *n*-Hexan in kristalliner Form erhalten. Das Organozinn-sesquisulfid stellt ein Nebenprodukt der Reaktion zu Verbindung **35** dar. Die Bildung von Verbindung **40** kann analog zu Abbildung 3.8 und den dortigen Ausführungen verstanden werden. Die Verbindung fiel aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit aus der Reaktionslösung aus. Verbindung **40** wurde bereits in Form des Chloroform-Solvats  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]\cdot 3\text{CHCl}_3$  (monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 8$ ) sowie ohne kokristallisierende Lösungsmittelmoleküle (monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 2$ ) kristallographisch beschrieben.<sup>[81,235]</sup>

Verbindung **40** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pna2_1$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form farbloser Nadeln. Die Zellparameter betragen  $a = 25.9101(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.1679(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.6691(6) \text{ \AA}$  und  $V = 4672.2(3) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur im Kristall von Verbindung **40** ist in Abbildung 3.59, oben, dargestellt. Der Cluster besitzt ein Doppeldecker-artiges anorganisches Grundgerüst mit *pseudo* Inversionssymmetrie. Die Sn-Atome besitzen trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung mit N- und S-Atomen in den axialen Positionen. Im Gegensatz zu den Verbindungen mit Defekt-Heterocuban-artiger Grundstruktur befindet sich jeweils ein S-Atom der Sn/S-Vierringe in *trans*-Position zu einem N-Atom. Die hierdurch resultierende Verlängerung der Sn-S-Bindung wurde bereits mehrfach in dieser Arbeit diskutiert. Durch die *pseudo* Inversionssymmetrie ist, im Gegensatz zur Molekülstruktur der Cluster in  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]\cdot 3\text{CHCl}_3$  und  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]$ , die relative Position der übereinanderliegenden organischen Liganden  $[\text{R}^4\text{Sn}(\mu\text{-S})]_2$ -Einheiten gleich. DFT-Berechnungen ergeben, dass die hier beobachtete Konformation um 7.9 kJ/mol ungünstiger ist, als die in  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]\cdot 3\text{CHCl}_3$  und  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]$ . Die unterschiedliche Konformation der organischen Liganden der  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]$ -Cluster führt zu veränderten intermolekularen Wechselwirkungen (siehe unten), die diesen Energiebetrag kompensieren können. Die Strukturparameter des  $[(\text{R}^4\text{Sn})_4\text{S}_6]$ -Clusters sind in Verbindung **40** und den literaturbekannten Verbindungen ansonsten ähnlich.

Im Folgenden wird das Wasserstoffbrückennetzwerk von Verbindung **40** $\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  diskutiert. Die Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerks erfolgt in Abbildung 3.59,

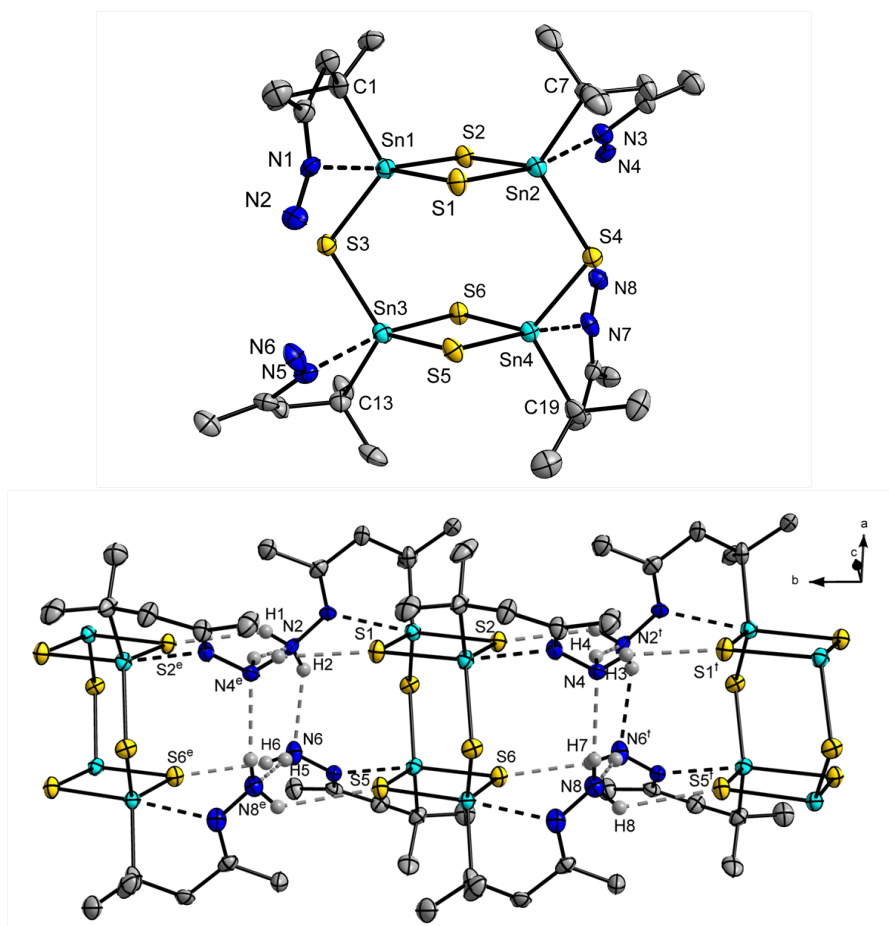


Abbildung 3.59: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **40** im Kristall. (H-Atome sind nicht dargestellt.)

Unten: Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk in Verbindung **40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.174(9), C7–Sn2: 2.185(8), C13–Sn3: 2.202(9), C19–Sn4: 2.167(9), N1–Sn1: 2.471(6), N3–Sn2: 2.454(6), N5–Sn3: 2.453(6), N7–Sn4: 2.459(6), S1–Sn1: 2.396(2), S1–Sn2: 2.512(2), S2–Sn1: 2.504(2), S2–Sn2: 2.392(2), S3–Sn1: 2.426(2), S3–Sn3: 2.426(2), S4–Sn2: 2.423(2), S4–Sn4: 2.425(2), S5–Sn3: 2.391(2), S5–Sn4: 2.502(2), S6–Sn4: 2.396(2), S6–Sn3: 2.514(2); C–Sn–N: 71.7(2)–74.8(3), N–Sn–S<sub>axial</sub>: 168.74(18)–171.15(19), S–Sn–S: 91.02(7)–124.20(7), Sn–S–Sn: 88.66(7)–108.42(8); N2–S2<sup>e</sup>: 3.418(7), N2–H1–S2<sup>e</sup>: 137(7), N2–N6: 3.108(10), N2–H2–N6: 138(8), N4–S1<sup>f</sup>: 3.389(7), N4–H3–S1<sup>f</sup>: 148(8), N4–N2<sup>f</sup>: 3.086(11), N4–H4–N2<sup>f</sup>: 152(8), N6–N8<sup>e</sup>: 3.042(10), N6–H5–N8<sup>e</sup>: 170(8), N6–S6<sup>e</sup>: 3.419(7), N6–H6–S6<sup>e</sup>: 160(9), N8–N4: 3.175(10), N8–H7–N4: 157(8), N8–S5<sup>f</sup>: 3.418(7), N8–H8–S5: 127(7); [e] = x, 1+y, z; [f] = x, y–1, z.

unten. Jedes der acht N–H-Protonen ist in eine Wasserstoffbrückenbindung involviert. Die N–H $\cdots$ N-Brücken sind kurz und leicht gewinkelt (N $\cdots$ N: 3.042(10)–3.175(10) Å, N–H–N: 138(8)–170(8)°). N–H $\cdots$ S-Brücken sind etwas länger und stärker gewinkelt (N $\cdots$ S: 3.389(7)–3.419(7) Å, N–H–S: 127(7)–160(9)°). Die Wasserstoffbrückenbindungen N2–H2 $\cdots$ N6 und N8–H7 $\cdots$ N4 sind intramolekularer Natur. Zusammen mit den N4–H4 $\cdots$ N2<sup>f</sup>- und N6–H5 $\cdots$ N8<sup>e</sup>-Wechselwirkungen bildet sich ein eindimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk entlang der kristallographischen *b*-Achse ( $[e] = x, 1+y, z$ ;  $[f] = x, y-1, z$ ). Nach der Nomenklatur von MARGARET C. ETTER erhält dieses die Bezeichnung R<sub>4</sub><sup>4</sup>(8),<sup>[236]</sup> durch die N–H $\cdots$ N-Wechselwirkung zweier benachbarter Cluster. Die N–H $\cdots$ S-Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich mit den verbleibenden N–H-Proton jeder NH<sub>2</sub>-Gruppe. Das Akzeptoratom ist jeweils ein S-Atom der [R<sup>4</sup>Sn( $\mu$ -S)]<sub>2</sub>-Einheiten (Nomenklatur jeweils C(6)). In [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] $\cdot$ 3CHCl<sub>3</sub> zeigt sich ebenfalls die Bildung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks entlang der kristallographischen *b*-Achse über N–H $\cdots$ N- und N–H $\cdots$ S-Brücken. Es liegen allerdings keine intramolekularen N–H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen vor. Das unterschiedliche Arrangement der organischen Liganden und somit auch der Wasserstoffbrückenbindungen führt zu einer alternierenden Verkipfung der Cluster im Kristall um etwa 74°.

Der Datensatz von Verbindung **40** $\cdot$ 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stellte sich als meroedrischer Zwillings heraus (siehe kristallographischer Anhang). Aus diesem Grund konnte die absolute Konfiguration nicht bestimmt werden. Der Cluster [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] zeigt im Kristall bereits *pseudo* Inversionssymmetrie. Die kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle verhindern allerdings die Transformation in eine zentrosymmetrische Raumgruppe, in diesem Fall die aristotype Raumgruppe *Pbca* (vergleiche ULRICH MÜLLER<sup>[237]</sup>). Dies legt die Vermutung nahe, dass innerhalb des gemessenen Kristalls Domänenbildung beider absoluter kristallographischer Modifikationen vorliegt.

Auch [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>10</sub>] $\cdot$ 2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (**41** $\cdot$ 2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) stellt ein Kokristallisat des bekannten [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]-Clusters mit anderen kokristallisierenden Molekülen dar. [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>10</sub>] $\cdot$ 4CHCl<sub>3</sub> wurde in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit *Z* = 1 beschrieben.<sup>[81]</sup> Im Gegensatz zu der literaturbekannten Verbindung wurde die Qualität der Kristallstrukturbestimmung maßgeblich verbessert. Im hier beschriebenen Fall wird die Bildung eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerkes in Form von eindimensionalen Strängen entlang der kristallographischen *c*-Achse beobachtet. Verbindung **41** $\cdot$ 2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub> kristallisierte nach Reaktion von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl], [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S mit Überschuss Phenylhydrazin nach Überschichten des Filtrats der Reaktionslösung mit *n*-Hexan.

Verbindung **41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle in Form farbloser Blöcke. Die Zellparameter betragen  $a = 10.8172(6)$  Å,  $b = 11.0840(7)$  Å,  $c = 16.3196(10)$  Å,  $\alpha = 96.913(5)^\circ$ ,  $\beta = 104.833(4)^\circ$ ,  $\gamma = 93.775(5)^\circ$  und  $V = 1868.18(19)$  Å<sup>3</sup>. Die Molekülstruktur von Verbindung **41** wird in Abbildung 3.60, oben, dargestellt. Eine Hälfte des Clusters kristallisiert in der asymmetrischen Einheit. Die Verbindung besitzt zwei [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub>]-Einheiten, in denen das anorganische Grundgerüst ein Defekt-Heterocuban-artiges Motiv bildet. Die zwei [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>2</sub>SnS<sub>4</sub>]-Einheiten werden durch einen zentralen verbrückenden alternierenden Sn/S-Vierring verbrückt. Zwei der drei Sn-Atome in den Defekt-Heterocuban-artigen Einheiten besitzen bidentate organische Liganden, das dritte Sn-Atom ist vollständig von S-Atomen umgeben. Alle Sn-Atome besitzen trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung. Wie bereits mehrfach im Rahmen dieser Arbeit im Defekt-Heterocuban-artigem Motiv beobachtet wurde, besetzen N-Atome der organischen Liganden eine axiale Position. Die entgegengesetzte axiale Position der Sn-Atome wird durch S2 besetzt. Im Fall des Sn3-Atoms besetzen S2 und S5<sup>ii</sup> ( $[ii] = 1-x, 2-y, -z$ ) die axialen Positionen. Die S2–Sn3-Bindungslänge ist mit 2.7617(12) Å im Gegensatz zu den anderen Sn–S-Bindungen deutlich verlängert, während die S5<sup>ii</sup>–Sn3-Bindung durch die axiale Position des S5<sup>ii</sup>-Atoms mit einer Länge von 2.4960(12) Å nur leicht länger ist als die Sn–S-Bindungen in den äquatorialen Positionen. Die Strukturparameter sind ähnlich zu [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>10</sub>]·4CHCl<sub>3</sub> beziehungsweise Phenylhydrazin.<sup>[238]</sup>

N–H···N- und N–H···S-Wasserstoffbrückenbindungen bilden eindimensionale Stränge entlang der kristallographischen *c*-Achse (siehe Abbildung 3.60, unten). Die Wechselwirkungen finden dabei immer intermolekular über das kristallisierende Phenylhydrazin statt. Eine Hydrazongruppe des Clusters geht eine N4–H2···N6<sup>g</sup>-Wechselwirkung zum kokristallisierenden Phenylhydrazinmolekül ein ( $[g] = x, y+1, z$ ). Die N–H-Protonen des Phenylhydrazins gehen Wasserstoffbrückenbindungen zum Cluster *via* N5–H3···N2<sup>h</sup> und über die bifurkale Wasserstoffbrückenbindung N6–H5–S3<sup>j</sup> und N6–H5–S1<sup>j</sup> ein ( $[h] = -x+1, -y+1, -z+1$ ;  $[j] = x, y-1, z$ ). Die eindimensionalen Stränge sind untereinander über schwache C–H···π- und C–H···S-Wechselwirkungen verknüpft.

[{Au<sub>2</sub>(dppp)}<sub>2</sub>AuS<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[SnCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) kristallisierte bei dem Versuch ternäre Gold-Organozinnsulfid-Verbindungen darzustellen. Gold(I)-Chlorid wurde *in situ* mit 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (dppp) umgesetzt und mit [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] sowie (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S versetzt. Das Filtrat der resultierenden Lösung wurde mit *n*-Hexan überschichtet. Die Verbindung kristallisierte nach mehreren Wochen. Sie besitzt keine Organozinn-Einheiten mehr. Stattdessen liegt ein kationischer Goldsulfid-Komplex vor. Zinn

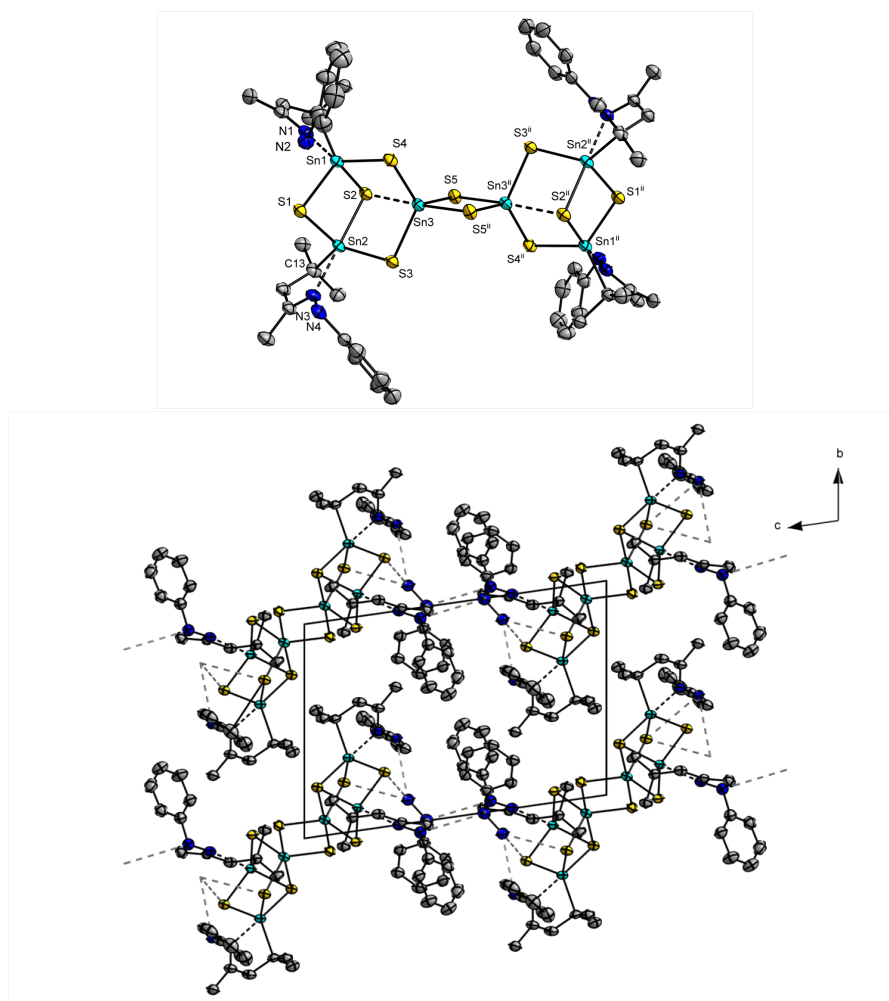


Abbildung 3.60: Oben: Molekülstruktur von Verbindung **41** im Kristall.

Unten: Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse in Verbindung **41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub> auf zwei parallele über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Stränge, welche entlang der kristallographischen *c*-Achse propagieren. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Graue gestrichelte Linien verbinden an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligte Schweratome.

Ausgewählte Strukturparameter in Å bzw. °: C1–Sn1: 2.166(5), C13–Sn2: 2.183(4), N1–Sn1: 2.401(4), N3–Sn2: 2.339(4), S1–Sn1: 2.4266(11), S1–Sn2: 2.4294(12), S2–Sn1: 2.5428(12), S2–Sn2: 2.5122(12), S2–Sn3: 2.7617(12), S3–Sn2: 2.4085(12), S3–Sn3: 2.4363(11), S4–Sn1: 2.4092(12), S4–Sn3: 2.4328(12), S5–Sn3: 2.3884(12), S5–Sn3<sup>ii</sup>: 2.4960(12); C1–Sn1–N1: 74.48(16), C13–Sn2–N3: 76.72(16), N1–Sn1–S2: 175.63(10), N3–Sn2–S2: 178.77(10), S–Sn–S: 85.74(4)–176.60(4), Sn–S–Sn: 83.78(4)–94.36(4); N4–N6<sup>g</sup>: 3.244(6), N4–H2: 0.80(6), N4–H2–N6<sup>g</sup>: 163(6), N5–N2<sup>h</sup>: 3.439(6), N5–H3: 0.97(7), N5–H3–N2<sup>h</sup>: 164(6), N6–S3<sup>j</sup>: 3.443(5), N6–H5: 1.06(8), N6–H5–S3<sup>j</sup>: 111(5), N6–S1<sup>j</sup>: 3.662(5), N6–H5–S1<sup>j</sup>: 124(5); [*ii*] = 1–*x*, 2–*y*, –*z*; [*g*] = *x*, *y*+1, *z*; [*h*] = –*x*+1, –*y*+1, –*z*+1; [*j*] = *x*, *y*–1, *z*.

kommt in der Verbindung lediglich im  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anion in der formalen Oxidationsstufe +II vor, wie bereits bei der Bildung von Verbindung **7** beobachtet wurde. Gold besitzt ausschließlich die Oxidationsstufe +I.

Verbindung **42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 1$ . Die Zellparameter betragen  $a = 13.8589(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.1584(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.2948(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.808(3)^\circ$ ,  $\beta = 93.015(3)^\circ$ ,  $\gamma = 118.037(3)^\circ$  und  $V = 3099.1(2) \text{ \AA}^3$ . Die Molekülstruktur des kationischen Komplexes  $[\{\text{Au}_2(\text{dppp})\}_2\text{AuS}_2]^{2+}$  in Verbindung **42** wird in Abbildung 3.61 dargestellt. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entlang der kristallographischen  $c$ -Achse wird in Abbildung 3.62 dargestellt. Der kationische Komplex besteht aus zwei  $[\{\text{Au}_2(\text{dppp})\}_2\text{AuS}_2]^+$ -Hälften, welche um einen zentralen planaren Au-Vierring arrangiert sind. Im Zentrum des Au-Vierlings befindet sich ein Inversionszentrum. Die  $\text{Au1} \cdots \text{Au2}^{iii}$ -Distanz beträgt  $3.0703(4) \text{ \AA}$  und ist für eine aurophile Wechselwirkung kurz.<sup>[227]</sup> Die  $\text{Au1} \cdots \text{Au2}$ -Distanz ist mit  $3.2393(4) \text{ \AA}$  etwas größer ( $[iii] = -x, -y, -z$ ). Die einzelnen  $[\{\text{Au}_2(\text{dppp})\}_2\text{AuS}_2]^+$ -Hälften bestehen aus einer zentralen nahezu linearen [S–Au–S]-Einheit, welche aus den Atomen Au1, S1 und S2 gebildet wird (Au1–S1:  $2.324(2) \text{ \AA}$ , Au1–S2:  $2.319(2) \text{ \AA}$ , S1–Au1–S2:  $176.44(7)^\circ$ ). Die beiden S-Atome sind  $\mu_3$ -koordiniert und verknüpfen zu jeweils zwei weiteren Au-Atomen (Au–S:  $2.317(2)$ – $2.338(2) \text{ \AA}$ , Au–S–Au:  $80.89(7)$ – $98.24(8)^\circ$ ). Diese Au-Atome besitzen ebenfalls annähernd lineare Koordinationsumgebung und bilden jeweils das Zentrum von vier [P–Au–S]-Einheiten (P–Au:  $2.259(2)$ – $2.267(2) \text{ \AA}$ , P–Au–S:  $175.51(7)$ – $178.68(7)^\circ$ ). Die bidentaten dppp-Substituenten verknüpfen Au2 mit Au4 und Au3 mit Au5. Neben den  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkungen im Zentrum des Komplexes gibt es weitere  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte unterhalb von  $3.6 \text{ \AA}$ . Die Au-Atome der [P–Au–S]-Einheiten bilden jeweils miteinander eine  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Wechselwirkung (Au2–Au3:  $3.0178(4) \text{ \AA}$ , Au4–Au5:  $3.1760(5) \text{ \AA}$ ). Zusätzliche haben Au2 und Au5 kurze Kontakte zu Au1 (Au1–Au2:  $3.2393(4) \text{ \AA}$ , Au1–Au5:  $3.3077(5) \text{ \AA}$ ), während die Kontakte von Au3 und Au4 zu Au1 größer sind (Au1–Au3:  $3.5460(5) \text{ \AA}$ , Au1–Au4:  $3.5111(5) \text{ \AA}$ ). Es sind keine intermolekularen  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte präsent. Die dppp-Substituenten schirmen das Zentrum des Komplexes von seiner Umgebung ab.

Die Sn–Cl-Bindungslängen des  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anions betragen von  $2.485(2) \text{ \AA}$  bis  $2.506(2) \text{ \AA}$ . Bemerkenswert ist, dass trotz der COULOMB-Repulsion zwischen zwei relativ kleinen  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Anionen eine Dimerisierung erfolgt. Die  $\text{Sn1} \cdots \text{Cl1}^{iv}$ -Distanz beträgt  $3.350(3) \text{ \AA}$  ( $[iv] = -x, 1-y, 1-z$ ). Das Sn-Atom liegt in einer verzerrten *pseudo* trigonal-bipyramidalen Koordinationsumgebung vor. Cl2 und Cl1<sup>iv</sup> besetzen die *pseudo* axialen Positionen (Cl2–Sn1–Cl1<sup>iv</sup>:  $169.10(8)^\circ$ ). Cl1 und Cl3 sowie das sterisch aktive Elektronenpaar

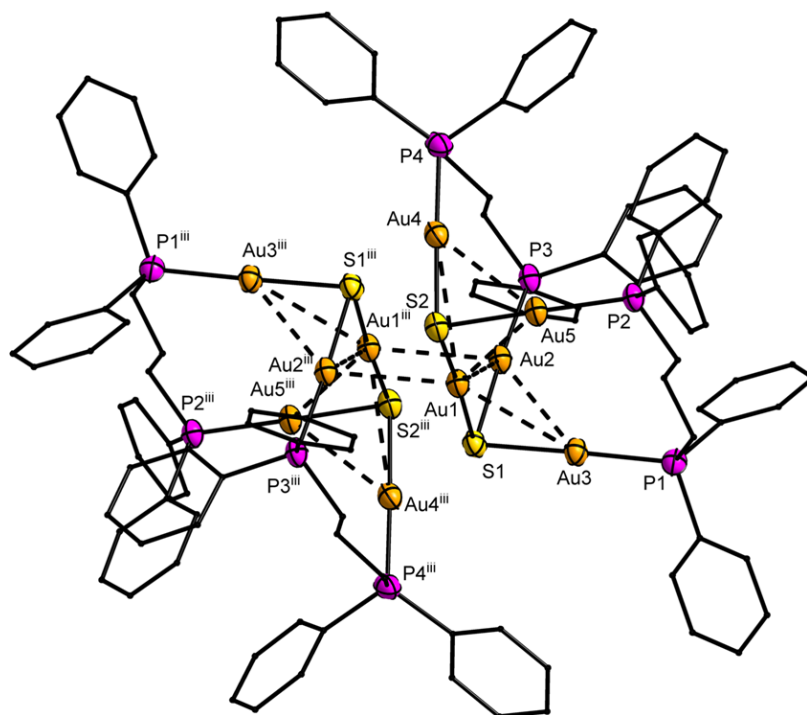


Abbildung 3.61: Molekülstruktur von  $\{[\text{Au}_2(\text{dppp})]_2\text{AuS}_2\}_2^{2+}$  im Kristall. Die Ellipsoide entsprechen 50%iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Organische Substituenten werde als Stäbe ohne Fehlordnung dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.  $\text{Au} \cdots \text{Au}$ -Kontakte unterhalb von  $3.6 \text{ \AA}$  sind als gestrichelte Linien dargestellt. Ausgewählte Strukturparameter in  $\text{\AA}$  bzw.  $^\circ$ : C–P: 1.800(9)–1.831(6), P1–Au3: 2.259(2), P2–Au5: 2.262(2), P3–Au2: 2.260(2), P4–Au4: 2.267(2), S1–Au3: 2.314(2), S1–Au1: 2.324(2), S1–Au2: 2.338(2), S2–Au5: 2.317(2), S2–Au1: 2.319(2), S2–Au4: 2.325(2), Au1–Au2<sup>iii</sup>: 3.0703(4), Au1–Au2: 3.2393(4), Au1–Au3: 3.5460(5), Au1–Au4: 3.5111(5), Au1–Au5: 3.3077(5), Au2–Au3: 3.0178(4), Au4–Au5: 3.1760(5), Sn1–Cl1: 2.485(2), Sn1–Cl2: 2.503(3), Sn1–Cl3: 2.506(2); Au3–S1–Au1: 99.75(8), Au3–S1–Au2: 80.89(7), Au1–S1–Au2: 88.03(7), Au5–S2–Au1: 91.03(7), Au5–S2–Au4: 86.35(7), Au1–S2–Au4: 98.24(8), S2–Au1–S1: 176.44(7), P3–Au2–S1: 177.39(7), P1–Au3–S1: 175.51(7), P4–Au4–S2: 178.44(8), P2–Au5–S2: 178.68(7), Au2–Au1<sup>iii</sup>–Au2: 94.892(11), Au2–Au1<sup>iii</sup>–Au5: 128.372(12), Au2–Au1–Au5: 113.599(12), Au1–Au2<sup>iii</sup>–Au1: 85.108(12), Au3–Au2–Au1<sup>iii</sup>: 134.766(14), Au3–Au2–Au1: 68.941(10), Au4–Au5–Au1: 65.538(10);  $[\text{iii}] = -x, -y, -z$ .



des formalen  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Atoms besetzen die *pseudo* äquatorialen Positionen (Cl1–Sn1–Cl3:  $94.11(8)^\circ$ ). Durch die Bildung des Dimers bildet sich ein stark verzerrter alternierender Sn/Cl-Vierring (Sn1–Cl1–Sn1<sup>iv</sup>:  $101.48(9)$ , Cl1–Sn1–Cl1<sup>iv</sup>:  $78.52(9)$ ).

Ein Phenylring (C43 bis C48) an P4 ist fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Lagen mit einer Besetzung von  $0.523(12)/0.477(12)$  modelliert.<sup>15</sup> Die Splitlagen entsprechen einer Drehung der Ebene der Phenylringe um etwa  $65^\circ$ . Die Drehung der Ebene der Phenylringe induziert unterschiedliche intermolekulare Wechselwirkungen. Durch zu kurze intermolekulare  $\text{H}\cdots\text{H}$ -Abstände der beiden Splitlagen untereinander ist davon auszugehen, dass es sich im hier vorliegenden Fall um eine Form von kooperativer Fehlordnung handelt. Die sich gegenüberliegenden Phenylringe verschiedener Komplexe sind jeweils Teil der gleichen Splitlage.

Im Kristall ist jeweils ein  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Dimer von vier  $[\{\text{Au}_2(\text{dppp})\}_2\text{AuS}_2]^{2+}$ -Komplexen in der [010]-Ebene umgeben und umgekehrt. Das kokristallisierende Dichlormethan ist fehlgeordnet. Die Splitlagen der Dichlormethanmoleküle besetzen jeweils die Räume zwischen den großen Kationen. Es liegen schwache intermolekulare  $\text{C-H}\cdots\text{Cl-}$  und  $\text{C-H}\cdots\text{S-}$ Wechselwirkungen vor.

In der Literatur finden sich weitere Beispiele für kationische Goldkomplexe mit  $[\text{Au}_5\text{S}_2]$ -Motiv, welche über Au–Au-Wechselwirkungen dimerisieren. Augenscheinlich ist die Ähnlichkeit zu  $[\text{Au}\{\text{S}(\text{AuPPh}_3)_2\}_2]_2[\text{Me}_3\text{SnCl}_2]_2$ .<sup>[239]</sup> Die Verbindungen  $[\text{Au}_5(\text{Ph}_2\text{PN}(n\text{Pr})\text{PPh}_2)_2\text{S}_2]_2[\text{PF}_6]_2$ <sup>[240]</sup> und  $[\text{Au}_5(\text{Ph}_2\text{PN}(\text{R})\text{PPh}_2)_2\text{S}_2]_2[\text{ClO}_4]_2$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -*p*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ -*p*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ -*p*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ -*p*,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ -*p*)<sup>[241]</sup> besitzen verknüpfende Phosphan-Substituenten. Teilweise sind auch die entsprechenden Selenid-Verbindungen bekannt. Die Untersuchung der Lumineszenzeigenschaften der Verbindungen ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Trotz fehlender oder unterschiedlicher Verknüpfung der terminalen Au-Atome durch Phosphane und das Vorliegen verschiedener Anionen sind die Strukturparameter der literaturbekannten Komplexe ähnlich zu dem hier diskutierten Komplex.

<sup>15</sup>Details zur kristallographischen Verfeinerung von Verbindung **42**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind im kristallographischen Anhang enthalten.

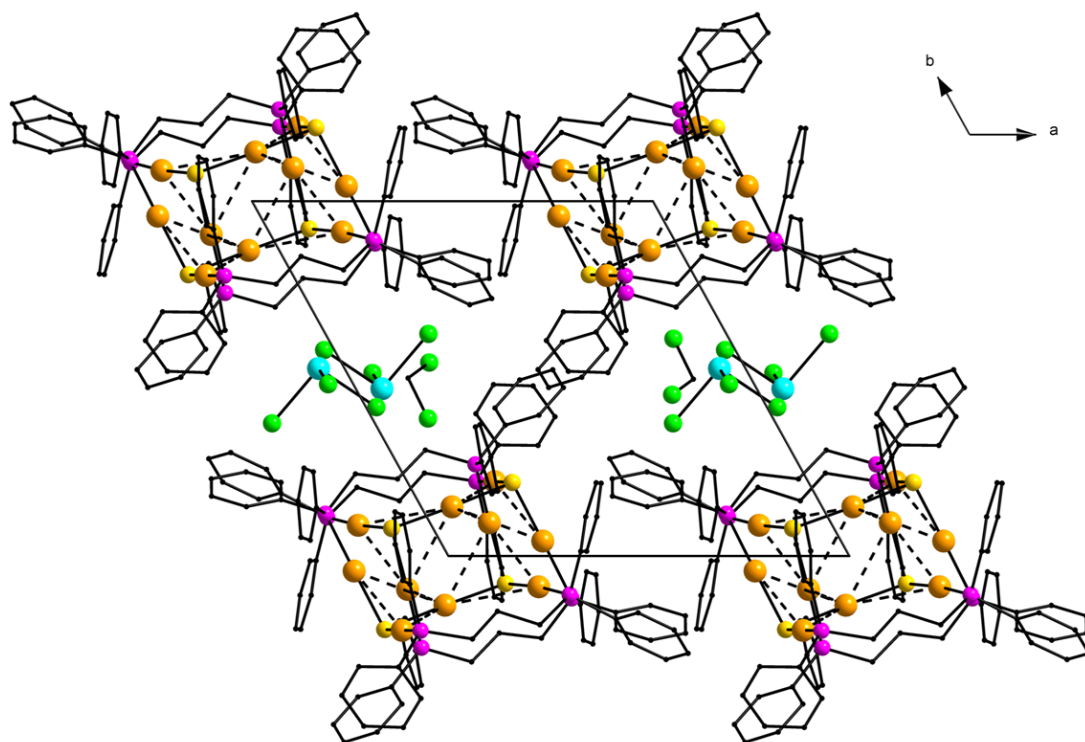
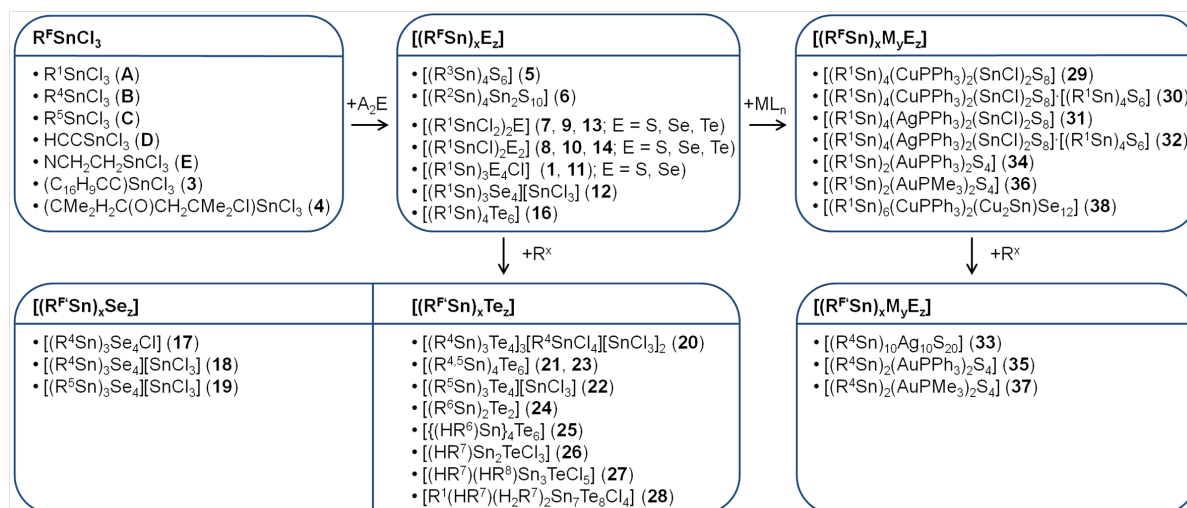


Abbildung 3.62: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Verbindung **42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entlang der kristallographischen *c*-Achse im Kugel-Stab-Modell. Organische Substituenten werden als Stäbe dargestellt. Es wird jeweils nur die Majorität der fehlgeordneten Teile dargestellt. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Au···Au-Kontakte unterhalb von 3.6 Å sind als gestrichelte Linien dargestellt.

## 4 Zusammenfassung

Ausgehend von funktionalisierten Organozinntrichlorid-Verbindungen  $R^F\text{SnCl}_3$  konnten in dieser Arbeit funktionalisierte binäre Organozinnchalkogenid-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[(R^F\text{Sn})_xE_z]$  und darüber hinaus ternäre Münzmetall-Organozinnchalkogenid-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $[(R^F\text{Sn})_xM_yE_z]$  erhalten werden ( $R^F$  = funktionalisierter organischer Ligand;  $E = \text{S, Se, Te}$ ;  $M$  = Münzmetallatom;  $x, y, z \in \mathbb{N}$ ). Die Reaktion der organischen Substituenten mit organischen Molekülen komplementärer Reaktivität  $R^x$  ermöglichte die Postfunktionalisierung der Verbindungen. Schema 4.1 fasst die auf diese Weise dargestellten Verbindungen zusammen.



Schema 4.1: Zusammenfassung der dargestellten Verbindungen ( $R^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{O}$ ,  $R^2 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHCMe}_2$ ,  $R^3 = 4\text{-(CH}_2\text{CH)-C}_6\text{H}_4$ ,  $R^4 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}_2$ ,  $R^5 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNHPh}$ ,  $R^6 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}(\text{S})\text{NHPh}$ ,  $R^7 = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}\}_2\text{C}(\text{O})$ ,  $R^8 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}(\text{O})\text{NNH}_2$ ).

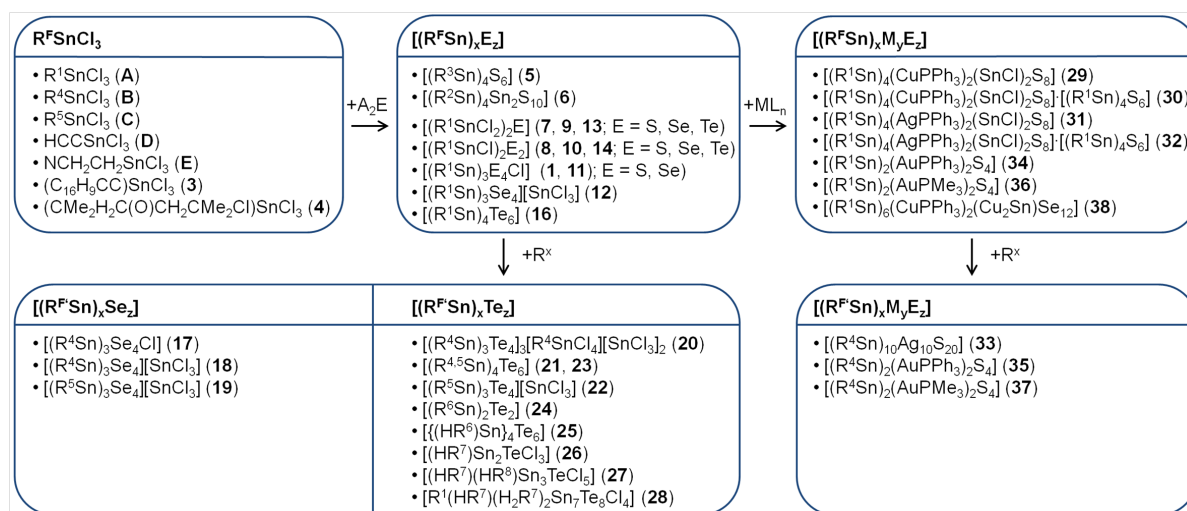
Im Fokus der Untersuchungen standen folgende Gesichtspunkte:

- Die organischen Substituenten in den Organozinnsulfid-Verbindungen **5** und **6** verfügen über ungesättigte Gruppen. Am Beispiel von Verbindung **5** wurde mittels HAADF-STEM-Aufnahmen in Kombination mit EDX-Untersuchungen gezeigt, dass Cluster der Verbindung sowohl auf Si(001)- als auch auf GaAs(001)-Oberflächen immobilisiert werden konnten. Photophysikalische Untersuchungen ergaben, dass Verbindung **5** starke nichtlineare optische Eigenschaften besitzt. Die Verbindung dient als optisch aktives Medium eines hochgerichteten Weißlichtemitters, der mittels einer CW-Laserdiode betrieben wird.
- Die Bildung von Organozinnochalkogenid-Clustern der Chalkogenhomologen Schwefel, Selen und Tellur wurde am Beispiel des organischen  $R^1$ -Substituenten ( $R^1 = CMe_2CH_2C(Me)O$ ) systematisch untersucht. Dies führte unter anderem zur Darstellung der ersten diskreten Organozinntellurid-Käfigverbindungen.
- Ternäre Münzmetall-Organozinnochalkogenid-Cluster wurden durch Reaktion der binären Organozinnochalkogenid-Verbindungen mit den Münzmetallkomplexen  $[M(PL_3)_nCl]$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $L = Ph, Me$ ;  $n = 1, 3$ ) erhalten. Im Fall der ternären Kupfer- und Silber-haltigen Cluster wurde die Bildung kovalenter  $M-Sn^{II}$ -Bindungen ( $M = Cu, Ag$ ) beobachtet.
- Die Derivatisierung der organischen Substituenten gelang sowohl für binäre Organozinnselenid- und Organozinntellurid-Verbindungen als auch für ternäre Münzmetall-Organozinnsulfid-Verbindungen mit organischen Molekülen komplementärer Reaktivität. Dies geschah sowohl unter Retention als auch unter Umlagerung des anorganischen Gerüsts.

Die Molekülstruktur weitgehend aller Verbindungen wurde in Einkristallröntgenbeugungsexperimenten aufgeklärt. Zusätzlich wurden die Verbindungen mittels  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{77}Se$ -,  $^{119}Sn$ - und  $^{125}Te$ -NMR-Spektroskopie, EDX, UV/Vis-, IR- und RAMAN-Spektroskopie sowie ESI(+)-Massenspektrometrie charakterisiert. Das thermische Verhalten wurde mittels TGA und DSC betrachtet. Die experimentellen Befunde wurden durch DFT-Berechnungen ergänzt. Gegenstand der Untersuchungen waren die Berechnung von Reaktionsenergien, natürlicher Ladungen mittels NPA und NMR-chemischen Verschiebungen sowie zeitabhängige DFT-Berechnungen (TD-DFT) der Singulett- und Triplett-Anregungsenergien ausgewählter Verbindungen.

# Summary

Based on functional organotin trichloride compounds,  $R^F\text{SnCl}_3$ , functional binary organotin chalcogenide compounds of the general formula  $[(R^F\text{Sn})_xE_z]$  and ternary coinage metal organotin chalcogenide compounds of the general formula  $[(R^F\text{Sn})_xM_yE_z]$  were obtained ( $R^F$  = functionalized organic ligand;  $E$  = S, Se, Te;  $M$  = coinage metal;  $x, y, z \in \mathbb{N}$ ). Reactions of the organic substituents,  $R^F$ , with organic molecules of complementary reactivity,  $R^X$ , allowed for the postfunctionalization of the compounds. Scheme 4.2 summarizes the compounds obtained by this strategy.



Scheme 4.2: Summary of the obtained compounds ( $R^1 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{O}$ ,  $R^2 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CHCMe}_2$ ,  $R^3 = 4-(\text{CH}_2\text{CH})\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $R^4 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNH}_2$ ,  $R^5 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNHPh}$ ,  $R^6 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}(\text{S})\text{NHPH}$ ,  $R^7 = \{\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}\}_2\text{C}(\text{O})$ ,  $R^8 = \text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNC}(\text{O})\text{NNH}_2$ ).

This work focused on the following aspects:

- The organic substituents in the organotin sulfide compounds **5** and **6** possess unsaturated functional groups. As shown via HAADF-STEM and EDX, compound **5**

can be immobilized on Si(001) as well as GaAs(100) surfaces. Photophysical experiments showed that the compound exhibits strong nonlinear optical properties. Compound **5** thus acts as an optical active medium in a highly directional visible light emitter driven by a continuous wave laser diode.

- The formation of organotin chalcogenide clusters of the homologous sulfur, selenium and tellurium was systematically investigated with the  $R^1$  ( $R^1 = CMe_2CH_2C(Me)O$ ) organic substituent. This allowed *inter alia* for the preparation of the first discrete organotin telluride cage compounds.
- Ternary coinage metal organotin chalcogenide compounds were obtained via reaction of binary organotin chalcogenide compounds with coinage metal complexes  $[M(PL_3)_nCl]$  ( $M = Cu, Ag, Au$ ;  $L = Ph, Me$ ;  $n = 1, 3$ ). In the case of the ternary complexes with copper and silver covalent  $M-Sn^{II}$  bonds ( $M = Cu, Ag$ ) were formed.
- Derivatization of the organic substituents with organic molecules of complementary reactivity was successfully performed for organotin selenide and organotin telluride compounds as well as for ternary coinage metal organotin sulfide compounds. The derivatization occurred with and without rearrangement of the inorganic core.

The molecular structure of nearly all compounds was determined via single crystal X-ray diffraction experiments. Additionally the compounds were characterized by means of  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{77}Se$ -,  $^{119}Sn$ -, and  $^{125}Te$ -NMR spectroscopy, EDX, UV/Vis-, IR-, and RAMAN-spectroscopy as well as ESI(+) mass spectrometry. The thermal behavior was investigated via TGA and DSC experiments. DFT calculations complemented the experimental results. Subjects of these investigations were the calculation of reaction energies, natural charges via NPA and NMR chemical shifts as well as time dependent DFT calculations (TD-DFT) of the singlet and triplet excitation energies of selected compounds.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Methoden

### 5.1.1 Arbeitstechnik

Sämtliche experimentellen Arbeitsschritte wurden, falls nicht anders angegeben, unter Ausschluss von externer Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Es wurde in Schlenk-Apparaturen oder Handschuhboxen mit Argonatmosphäre gearbeitet. Zum Austausch der Atmosphäre wurde der Druck jeweils auf unter  $10^{-3}$  mbar reduziert. Glasapparaturen wurden vor ihrer Verwendung ausgeheizt. Insbesondere die Handhabung der Organozinntelluride erfolgte unter Ausschluss von Tageslicht durch Umhüllung der verwendeten Glasgeräte mit Aluminiumfolie.

### 5.1.2 Lösungsmittel

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor ihrem Gebrauch von Wasser und Sauerstoff befreit und über Molsieb ( $3 \text{ \AA}$ ) aufbewahrt. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte mit einem geeigneten Trocknungsmittel. Die Lösung wurde dabei mindestens drei Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend destilliert. Diethylether, THF, *n*-Pentan, *n*-Hexan und Toluol wurden über Natrium und Benzophenon refluxiert und anschließend destilliert. Acetonitril und Dichlormethan wurden über Calciumhydrid refluxiert und anschließend destilliert. Aceton und Chloroform wurden über  $\text{P}_2\text{O}_5$  refluxiert und anschließend destilliert. Zur Trocknung von Methanol wurden Iod und Magnesiumspähne vorgelegt. Ein Teil des Methanols wurde zugetropft und erhitzt, bis eine stürmische Reaktion einsetzte. Anschließend wurde der Rest des Methanols zugegeben, refluxiert und destilliert. Es wurde entionisiertes Wasser verwendet, das vor seiner Verwendung durch Rühren im Vakuum von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid befreit und mit Argon gesättigt wurde.

### 5.1.3 Charakterisierung

#### NMR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei Raumtemperatur auf *DRX 250*-, *Avance 300*-, *DRX 400*-, *Avance 500*- und *DRX 500*-Spektrometern der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erfolgte im Allgemeinen in Automation. Die Aufnahme von Spektren anderer Kerne erfolgte durch die NMR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg. Die chemische Verschiebung  $\delta$  der Spektren ist in ppm relativ zu Tetramethylsilan ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ), 85%iger Phosphorsäure ( $^{31}\text{P}$ ), Dimethylselenid ( $^{77}\text{Se}$ ), Tetramethylzinn ( $^{119}\text{Sn}$ ) und Dimethyltellurid ( $^{125}\text{Te}$ ) als externen Standard angegeben. Die Aufnahme der Heterokern-NMR-Experimente erfolgte mittels  $^1\text{H}$ -Entkopplung. Die Spinmultiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplett) und *m* (Multiplett) bezeichnet. Die Kopplungskonstante *J* wird in Hertz (Hz) angegeben. Breite Signale ohne erkennbare Aufspaltung werden mit *br* angegeben. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm *topspin*, Version 1.3 der Firma *BrukerBiospin*. Die Zuordnung der Spektren erfolgte teilweise mittels zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (COSY, HMBC, HSQC).

#### Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahme der  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektren erfolgte bei Raumtemperatur an einem *DRX 500*-Spektrometer der Firma *Bruker*, unter Verwendung von 4 mm Probenröhrchen der Firma *Bruker* bei einer magnetischen Feldstärke von 11.75 T. Die Messungen wurden von *Frau Dr. Xiulan Xie* vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Tetracyclohexylzinn diente als externer Standard ( $\delta = -97$  ppm). Die MAS-Geschwindigkeit wurde variiert (Rotationsfrequenz = 10.5, 12.0 und 15.0 kHz), um die isotrope chemische Verschiebung zu bestimmen. Die  $^{119}\text{Sn}$ -CP-MAS-NMR-Spektren wurden mit der Software *topspin*, Version 1.3 der Firma *BrukerBiospin* ausgewertet. Die  $^{119}\text{Sn}$ -Abschirmungstensoren wurden nach dem HAEBERLEN-Ansatz bestimmt.<sup>[242]</sup>

#### Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden in der Massenspektroskopie-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem *Finnigan LTQ-FT ultra mass spectrometer* der Firma *Thermo Fischer Scientific* gemessen. Die Auflösung wurde auf



100.000 festgesetzt. Detektierte Ionenmassen werden in  $m/z$  (Masse zu Ladung) angegeben. Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Isotopenzusammensetzung mit der größten natürlichen Häufigkeit.

### IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden an einem Spektrometer des Typs *Tensor 37* der Firma *Bruker* in einem Wellenzahlbereich  $\tilde{\nu}$  zwischen 4000 und 400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Relative Intensitäten werden mit s (stark, 67–100%), m (mittel, 34–66%) und w (schwach, 0–33%) angegeben.

### Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden von *Herrn Dr. Istemi Kuzu* vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg an einem Spektrometer des Typs *Jobin Yvon Labram HR 800* gemessen. Relative Intensitäten werden mit s (stark, 67–100%), m (mittel, 34–66%) und w (schwach, 0–33%) angegeben.

### Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden, falls nicht anders angegeben, in abgeschmolzenen Glasröhrchen mithilfe des Instruments *KSP1N* der Firma *Krüss* bestimmt.

### Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden an dem Gerät *CHN(S)-Analyticator* der Firma *Elementar* in der Serviceabteilung CHN-Analytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität durchgeführt.

### Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) wurde mittels des Elektronenmikroskopes *CamScan-4DV* der Firma *CamScan* durchgeführt. Das Gerät verfügt ein energiedispersives Röntgenmikroanalysesystem mit *Pioneer*-Detektor und Ultradünnsfenster der Firmen *Voyager* und *Thermo Noran*, womit sowohl qualitative als auch quantitative Mikrobereichsanalysen der elementaren chemischen Zusammensetzung möglich waren. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 20 kV bei einer Akkumulationszeit von 100 s und einem *take-off*-Winkel von 30° gewählt.

### High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy (HAADF STEM)

Die HAADF STEM-Messungen wurden von Dr. ANDREAS BEYER und Prof. Dr. KERSTIN VOLZ vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg mittels des *JOEL 2200 FS* Mikroskops bei 200 kV durchgeführt. Es wurde ein Konvergenzhalfwinkel von 24 mrad gewählt. Gestreute Elektronen wurden vom annularen Detektor im Bereich von 73 bis 173 mrad gesammelt. Für EDX-Analysen innerhalb des STEM wurde ein *Quantax X-Flash*-Detektor der Firma *Bruker* verwendet.

### Röntgenpulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden auf einem *Philips/Panalytical X'Pert Pro PW3040/60* Pulverdiffraktometer mit einem  $2\theta$ -Messbereich von 10–90° und einer Schrittweite von 0.026° unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å) aufgenommen. Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde mit dem Programm *X'Pert HighScore Plus, Version 2.2c* der Firma *PANalytical B.V.*

### Thermogravimetrische Analysen (TGA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Thermogravimetrische Analysen (TGA) wurden simultan mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) auf einem *STA 409 C/CD* der Firma *Netzsch* mit einer Heizrate von 10 K/min unter Argonatmosphäre mit einer Durchflussrate von 40 mL/min in Aluminiumoxid-Tiegeln durchgeführt.

### UV/Vis-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren wurde ein *Cary 5000*-Spektrometer der Firma *Varian* verwendet. Es wurde sowohl im Festkörper gemessen, wobei die zu untersuchende Probe in Nujol-Öl zwischen zwei Quarzplatten verrieben wurde, als auch in Lösung in Quarzglasküvetten. Der gemessene Wellenlängenbereich betrug jeweils 200–800 nm.

#### 5.1.4 Methoden der theoretischen Untersuchungen

Quantenmechanische Rechnungen wurden mit dem Programmpaket *Turbomole, Version 6.5* <sup>[243,244]</sup> durchgeführt. Dichtefunktionaltheorie (DFT) <sup>[245,246]</sup> in Kombination mit der

*resolution of identity*-Näherung (RI-Näherung) wurde als Methode gewählt.<sup>[247]</sup> Es wurden im Allgemeinen das BP86-Funktional<sup>[248,249]</sup> verwendet. Zur akkuraten Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen wurde zusätzlich das B3-LYP-Hybridfunktional<sup>[250]</sup> genutzt. Als Standard für alle Berechnungen wurde der def2-TZVP-Basissatz<sup>[251,252]</sup> sowie die *Gridsize* m3 verwendet. Für Silber-, Zinn-, Tellur- und Goldatome wurden effektive Kernpotentiale (ecp28) verwendet.<sup>[253]</sup> Die Molekülstruktur sowie die elektronische Struktur wurden simultan ohne Beschränkung der Symmetrie ( $C_1$ -Symmetrie) optimiert. Die Genauigkeit der Beschreibung der berechneten Strukturen stimmt mit den experimentell durch Einkristallstrukturanalysen bestimmten Strukturen mit dem typischen Fehler der verwendeten Methoden überein.

Die gefundenen und diskutierten Strukturen stellen Minima auf der Energiehyperfläche dar. Dies wurde durch analytische Berechnungen der zweiten Ableitungen (AOFORCE<sup>[254]</sup>) bestätigt. Schwingungsspektren wurden sowohl analytisch mittels AOFORCE als auch numerisch durch NUMFORCE berechnet. Die Bindungsanalysen beruhen auf NPA-Analysen.<sup>[224]</sup>

Zur Berechnung isotropen NMR-chemischer Verschiebungen wurde das Programm *MPShift* verwendet.<sup>[255,256]</sup> Dazu wurden zuvor die Basissätze der Zinn- und Telluratome auf einen Allelektronenbasissatz gewechselt, gefolgt von einer elektronischen Relaxation des Systems. Die berechneten chemischen Verschiebungen werden relativ zu den isotropen chemischen Verschiebungen der Standardmoleküle Dimethylselenid (Se), Tetramethylzinn (Sn) und Dimethyltellurid (Te) angegeben.

Zeitabhängige DFT-Rechnungen (*time-dependent density functional theory*, TDDFT) zur Berechnung elektronischer Anregungen wurden ebenfalls im Programmpaket *Turbo-mole* durchgeführt,<sup>[257,258,259,260]</sup> unter Verwendung des ESCF-Programms.<sup>[261]</sup>

### 5.1.5 Methoden der photophysikalischen Untersuchungen

Photophysikalische Untersuchungen wurden von NILS W. ROSEMAN und Priv.-Doz. Dr. SANGAM CHATTERJEE vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Für spektral aufgelöste Experimente wurde die Probe auf einem vollständig oxidiertem Si-Wafer in einem Kryostaten bei Raumtemperatur montiert. Verbindung **5** wurde mittels eines abstimmbaren kontinuierlich emittierenden Ti:Saphir-Laser-Oszillators angeregt. Die Emission wurde in Reflexionsgeometrie mittels eines konfokalen Mikroskopieaufbaus gesammelt. Für die Messung der Richtungsabhängigkeit der Emission wurde die Verbindung zwischen zwei parallelen SiO<sub>2</sub>-Fenstern in einer Vakuumkammer aufgebracht. Die Daten wurden nach Anregung bei einer Wellenlänge von

980 nm mit einer optischen Faser ( $NA = 0.14$ ) in einem Winkel von  $85 \pm 1^\circ$  relativ zum einfallenden Laserstrahl gesammelt. In beiden Fällen wurde das Licht mittels eines Spektrometers nach CZERNY-TURNER dispergiert und durch eine ladungsgekoppelte Kamera detektiert. Die spektrale Empfindlichkeit wurde jeweils sorgfältig mittels einer Wolfram-Halogen-Standardlampe kalibriert.

## 5.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Sämtliche zur Synthese verwendeten Verbindungen wurden von den Firmen *ABCR* und *Sigma-Aldrich* bezogen. Die Verbindungen wurden, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigungsschritte verwendet. Hydrazinhydrat wurde als 50–60%ige Lösung bezogen. Die im Folgenden aufgeführten Verbindungen wurden entsprechend der Literaturvorschrift dargestellt:  $R^2SnCl_3$  (**B**),<sup>[115]</sup> Trichlorido(4-vinylphenyl)zinn (**C**),<sup>[105]</sup>  $[(R^1Sn)_4S_6]$  (**F**),<sup>[80]</sup>  $[Cu(PPh_3)_3Cl]$ ,<sup>[262]</sup>  $[Ag(PPh_3)_3Cl]$ ,<sup>[263]</sup> und  $(Me_3Si)_2S$  (**G**).<sup>[198]</sup>

### Darstellung von Bis(trimethylsilyl)selenid, $(Me_3Si)_2Se$ (**H**):

$(Me_3Si)_2Se$  wurde in einer Variante nach der Methode von SCHMIDT und RUF erhalten.<sup>[181]</sup> Von Krusten befreites Natrium (5.78 g, 251 mmol) wurde in einem 500 mL Kolben vorgelegt und bei einer Temperatur von  $-50^\circ C$  wurden 250 mL Ammoniak einkondensiert. Die tiefblaue Lösung wurde auf  $-40^\circ C$  erwärmt und portionsweise graues Selenpulver (10.5 g, 133 mmol) hinzugegeben. Es wurde für 4 Stunden gerührt und langsam über Nacht erwärmt, sodass der Ammoniak abdampfte. Das farblose Pulver ( $Na_2Se$ ) wurde am Hochvakuum getrocknet und anschließend in 250 mL THF suspendiert. Es wurde frisch destilliertes Trimethylsilylchlorid (32 mL, 252 mmol) zugetropft und für 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Filtration, Waschen des Rückstands mit THF und Abkondensieren des Lösungsmittels wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation im Vakuum erhalten.

**Ausbeute:** 19.1 g (84.8 mmol, 64%).  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.36$  (s,  $^1J_{H-^{13}C} = 120.7$  Hz, 18H) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 4.61$  (s,  $^1J_{^{13}C-^{29}Si} = 52.5$  Hz,  $^2J_{^{13}C-^{77}Se} = 6.9$  Hz) ppm.  **$^{29}Si$ -NMR** (99 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 11.55$  (s,  $^1J_{^{29}Si-^{77}Se} = 107.2$  Hz,  $^1J_{^{29}Si-^{13}C} = 52.5$  Hz) ppm.  **$^{77}Se$ -NMR** (95 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = -327.5$  (s,  $^1J_{^{77}Se-^{29}Si} = 107.2$  Hz) ppm.

**Darstellung von Bis(trimethylsilyl)tellurid, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Te (K):**

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Te wurde analog zur Synthese von (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Se, ausgehend von Natrium (5.90 g, 257 mmol), Tellur (16.5 g, 130 mmol) und Trimethylsilylchlorid (33.5 mL, 263 mmol), erhalten.

**Ausbeute:** 22.8 g (83.2 mmol, 65%). <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.50 (s, <sup>1</sup>J<sub>H-13C</sub> = 121.0 Hz, 18H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.53 (s, <sup>1</sup>J<sub>13C-29Si</sub> = 50.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>13C-125Te</sub> = 6.9 Hz) ppm. <sup>29</sup>Si-NMR (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -4.94 (s, <sup>1</sup>J<sub>29Si-125Te</sub> = 275 Hz, <sup>1</sup>J<sub>29Si-13C</sub> = 50.4 Hz) ppm. <sup>125</sup>Te-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -853 (s, <sup>1</sup>J<sub>125Te-29Si</sub> = 275 Hz) ppm.

**Darstellung von Tricyclohexalzinnbromid, Cy<sub>3</sub>SnBr:**

Die Darstellung von Tricyclohexalzinnbromid erfolgte auf Grundlage einer Vorschrift von KRAUSE und POHLAND.<sup>[264]</sup> Magnesium (14.9 g, 613 mmol) wurde in einem 1 L Dreihalskolben mit Dimroth-Kühler vorgelegt und 250 mL Diethylether hinzugefügt. Über einen Tropftrichter wurde langsam unter heftiger exothermer Reaktion Cyclohexylbromid (100 g, 613 mmol) zugetropft und anschließend für 2 Stunden refluxiert. Das nicht reagierte Magnesium wurde durch Dekantieren abgetrennt. In 200 mL Toluol gelöstes Zinntetrachlorid (29.9 g, 115 mmol) wurde langsam zugetropft und für 5 Stunden refluxiert. Anschließend wurde an Luft Eis zugegeben und mit halbkonzentrierter Salzsäure versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag löste. Die etherische Phase wurde separiert und einmal mit Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 300 mL Chloroform gelöst und im Eisbad Brom (18.0 g, 225 mmol) hinzugetropft. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Bei einer Temperatur von 80 °C wurde das freigeordnete Cyclohexylbromid im Hochvakuum entfernt. Es wurde aus Ethanol umkristallisiert.

**Ausbeute:** 33.6 g (74.9 mmol, 65%). <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.16–2.07 (m, 33H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.89 (s, <sup>4</sup>J<sub>13C-119Sn</sub> = 7.7 Hz), 29.01 (s, <sup>2</sup>J<sub>13C-119Sn</sub> = 63.2 Hz), 31.65 (s, <sup>3</sup>J<sub>13C-119Sn</sub> = 15.5 Hz), 33.61 (s, <sup>1</sup>J<sub>13C-119Sn</sub> = 312.1 Hz) ppm. <sup>119</sup>Sn-NMR (187 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 70 ppm.

## 5.3 Darstellung der Verbindungen

### Darstellung von $[(R^1Sn)_3S_4Cl]$ (**1**):

$(Me_3Si)_2S$  (**G**, 1.65 g, 9.25 mmol) wurde zu einer Lösung von  $R^1SnCl_3$  (**A**, 2.00 g, 6.17 mmol) in 20 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Während dieser Zeit fiel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurde. Kristalle von **1** bildeten sich nach Übersichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan im Verhältnis 1:1.

**Ausbeute:** 1.49 g (1.82 mmol, 89%). **Schmelzpunkt:** 165 °C (langsame Zersetzung).  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.44 (s, 18H,  $Me_2$ ), 2.34 (s, 9H, Me), 2.92 (s, 6H,  $CH_2$ ) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24.45, 25.14, 29.91, 54.70 ppm. Quartäre C-Atome der Carbonyl-Gruppen wurden nicht aufgelöst.  **$^{119}Sn$ -NMR** (149 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -16 ppm.  **$^{119}Sn$ -CP-MAS-NMR** (187 MHz):  $\delta_{iso}$  ( $\Delta\delta$ ,  $\eta$ ) = -84 ppm (-334 ppm, 0.309, 2Sn), -93 ppm (-490 ppm, 0.411, 1Sn) ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2954.9 (w), 2942.5 (w), 2910.8 (w), 2857.7 (w), 1674.7 (s), 1455.9 (m), 1398.4 (m), 1385.3 (m), 1363.9 (s), 1330.7 (m), 1234.8 (m), 1208.9 (m), 1178.7 (s), 1139.3 (w), 1113.8 (m), 1014.5 (w), 994.0 (w), 833.7 (w), 795.6 (w), 614.1 (s), 495.0 (w), 446.5 (w)  $cm^{-1}$ . **Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 1679.7 (w), 1458.4 (w), 1402.1 (w), 1389.1 (w), 1238.8 (w), 1182.3 (w), 1142.9 (w), 1118.1 (m), 876.7 (w), 836.7 (m), 799.1 (w), 617.7 (w), 519.1 (m), 449.5 (w), 377.0 (s), 322.0 (s), 302.2 (w), 251.9 (w), 165.0 (w), 126.1 (s), 109.2 (s), 90.5 (s)  $cm^{-1}$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 780.8370  $[M-Cl]^+$ , gefunden: 780.8370. **EDX:** Cl/S/Sn berechnet 1.00:4.00:3.00, gefunden 0.97:4.00:3.02.

### Darstellung von $(C_{16}H_9CC)Cy_3Sn$ (**2**):

Ethynylpyren (4.50 g, 19.7 mmol) wurde in 40 mL THF gelöst und bei einer Temperatur von -78 °C wurden 7.9 mL einer *n*-Butyllithium-Lösung (2.5 mol/L in Hexan) zugegeben. Es wurde für 10 Minuten gerührt, bevor Tricyclohexylzinnchlorid (7.95 g, 19.7 mmol) in 20 mL THF langsam zugetropft wurde. Nach einer Stunde wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere vier Stunden gerührt. Es wurde mit 15 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden am Rotationsverdampfer evaporiert. Umkristallisation aus Toluol ergab das reine Produkt in kristalliner Form.

**Ausbeute:** 9.05 g (15.2 mmol, 77%).  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.29–2.22 (m, 33H,  $Cy_3$ ), 7.98–8.12 (m, 4H, Ar), 8.15–8.23 (m, 4H, Ar), 8.72 (d,  $J$  = 9.09 Hz, 1H,

Ar) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.09$  ( $^4J_{^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}} = 6.41$  Hz, *p*-Cy, 3C), 28.28 ( $^1J_{^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}} = 376.24$  Hz, Sn- $\text{C}_{\text{Cy}}$ , 3C), 29.11 ( $^2J_{^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}} = 60.95$  Hz, *o*-Cy, 3C), 32.29 ( $^3J_{^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}} = 17.44$  Hz, *m*-Cy, 3C), 100.37 (Sn-C), 109.55 (C- $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 119.13 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.38 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 124.48 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.30 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 125.34 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.05 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 126.08 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.28 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 127.77 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 128.01 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.09 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 130.82 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.15 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 131.29 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.12 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ), 132.16 ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ ) ppm.  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -99.2$  ppm. **HRMS (ESI)**:  $m/z$  berechnet: 617.2208  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , gefunden 617.2189.

#### Darstellung von $(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CC})\text{SnCl}_3$ (3):

$(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CC})\text{SnCy}_3$  (**2**, 5.00 g, 8.40 mmol) wurde in 120 mmol Dichlormethan gelöst und Zinntetrachlorid (2.19 g, 8.40 mmol) zugetropft. Es wurde für 24 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Unterdruck entfernt und sechsmal mit jeweils 50 mL *n*-Pentan gewaschen. Es verblieb ein roter Feststoff, der sich nur schlecht in organischen Lösungsmitteln löste.

**Ausbeute**: 3.45 g (7.66 mmol, 91%).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.60$ – $8.80$  (m, 9H). **IR**:  $\tilde{\nu} = 3039.9$  (w), 2160.2 (m), 1591.9 (w), 1474.8 (m), 1365.1 (w), 1225.9 (w), 1188.2 (w), 843.9 (s), 758.0 (w), 714.7 (w), 681.0 (w), 535.7 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Darstellung von $(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Cl})\text{SnCl}_3$ (4)

$\text{R}^2\text{SnCl}_3$  (**B**) wurde an Umgebungsluft in Dichlormethan gelöst und für mehrere Wochen bei einer Temperatur von  $5^\circ\text{C}$  gelagert. Innerhalb dieses Zeitraums bildeten sich wenige Einkristalle von Verbindung **4**.

#### Darstellung von $[(\text{R}^3\text{Sn})_4\text{S}_6]$ (5):

$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.55 g, 2.3 mmol) wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus 5 mL Wasser und 5 mL Aceton gelöst. Bei einer Temperatur von  $-5^\circ\text{C}$  wurde Trichlorido(4-vinylphenyl)zinn (**C**, 0.50 g, 1.5 mmol), gelöst in 3 mL Aceton, langsam zur Lösung getropft und für 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt. Der resultierende farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute**: 0.36 g (0.33 mmol, 88%). **Schmelzpunkt**:  $250^\circ\text{C}$  (langsame Zersetzung). **Elementaranalyse**: berechnet (in %) für  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{S}_6\text{Sn}_4$  C 35.60, H 2.61, S 17.81; gefunden C 35.54, H 2.23, S 17.34.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ ):  $\delta = 5.30$  (d,  $J = 10.9$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.92 (d,  $J = 17.8$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 6.79 (dd,  $J = 10.9$  Hz,  $J = 17.8$  Hz, 4H, CH), 7.46–7.69 (m, 8H, Ph), 7.80–8.22 (m, 8H, Ph) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{DMF-d}_7$ ):  $\delta =$

114.94, 126.36, 135.03, 135.32, 136.92, 138.94 ppm.  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (187 MHz, DMF-d<sub>7</sub>):  $\delta = -258$  ppm. **IR**:  $\tilde{\nu} = 2849$  (w), 1626 (w), 1586 (w), 1547 (w), 1490 (w), 1386 (m), 1295 (w), 1185 (w), 1068 (w), 1024 (w), 1011 (w), 986 (m), 911 (m), 824 (s), 728 (w), 632 (w), 585 (m), 449 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS (ESI)**:  $m/z$  berechnet: 1102.6497  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , gefunden: 1102.6488. **EDX**: S/Sn berechnet 1.00:0.67, gefunden 1.00:0.65.

#### Darstellung von $[(\text{R}^2\text{Sn})_4\text{Sn}_2\text{S}_{10}]$ (**6**):

$\text{R}^2\text{SnCl}_3$  (**B**, 1.30 g, 3.57 mmol) wurde in 6 mL Aceton gelöst und bei einer Temperatur von  $-5^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1.29 g, 5.36 mmol) in einem Lösungsmittelgemisch aus 12 mL Wasser und Aceton im Verhältnis 1:1 getropft. Es wurde für 15 Minuten gerührt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Kristalle von **6**·2Et<sub>2</sub>O bildeten sich nach Übersichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit Diethylether im Verhältnis 1:1.

**Ausbeute**: 0.77 g (0.48 mmol, 54%). **Schmelzpunkt**:  $140^\circ\text{C}$  (langsame Zersetzung).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36$  (s, 24H, Me<sub>2</sub>), 1.99 (d,  $J = 4.08$  Hz, 12H, Me), 2.18 (d,  $J = 2.22$  Hz, 12H, Me), 2.70 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.93 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 6.01 (m, 4H, CH) ppm. **IR**:  $\tilde{\nu} = 2952.6$  (m), 2910.1 (m), 2851.4 (m), 1674.2 (s), 1663.9(s), 1601.24 (s), 1455.5 (m), 1398.1 (m), 1364.3 (s), 1331.1 (m), 1234.4 (w), 1208.8 (m), 1178.4 (s), 1140.5 (w), 1131.1 (w), 1069.6 (w), 1049.7 (w), 1015.2 (w), 965.0 (w), 919.2 (w), 954.7 (w), 796.7 (w), 732.2 (w), 613.6 (s), 518.4 (w), 495.1 (w), 446.5 (w), 446.5 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman**:  $\tilde{\nu} = 2917.4$  (w), 2908.6 (m), 2894.0 (m), 2867.2 (m), 2853.3 (w), 1604.9 (m), 1438.8 (w), 1380.7 (w), 1335.7 (w), 1328.5 (w), 1206.3 (w), 1152.5 (m), 1107.8 (m), 922.8 (w), 858.4 (w), 817.1 (w), 743.5 (w), 599.9 (w), 580.7 (w), 523.6 (m), 467.4 (w), 382.3 (m), 348.2 (w), 322.8 (w), 297.8 (w), 254.9 (w), 185.2 (w), 161.5 (w), 123.9 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS (ESI)**:  $m/z$  berechnet: 1612.5725  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , gefunden: 1612.5746. **EDX**: S/Sn berechnet 1.00:0.60, gefunden 1.00:0.62.

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{S}]$ (**7**):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  (**G**, 0.137 g, 0.77 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.500 g, 1.54 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt und anschließend mit *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 überschichtet. Kristalle bildeten sich innerhalb von drei Tagen.

**Ausbeute**: 0.16 g (0.026 mmol, 34%) in kristalliner Form. **Schmelzpunkt**:  $135^\circ\text{C}$  (langsame Zersetzung).  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -91$  ppm. **IR**:  $\tilde{\nu} = 2957.2$  (w), 2916.8 (w), 2862.4 (w), 1681.6 (m), 1641.1 (s), 1459.4 (w), 1445.2 (w), 1406.1 (m), 1406.1



(m), 1389.5 (w), 1367.7 (m), 1331.2 (w), 1261.5 (w), 1236.5 (w), 1204.3 (w), 1183.8 (m), 1116.2 (m), 1014.8 (m), 999.4 (w), 971.6 (w), 950.4 (w), 801.4 (m), 619.7 (s), 489.3 (w), 467.6 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 2858.0 (w), 2881.3 (m), 2888.5 (m), 2900.3 (m), 2921.1 (m), 2927.0 (m), 2948.2 (m), 2955.1 (w), 2988.0 (w), 1645.8 (w), 1333.4 (w), 1186.4 (w), 1126.5 (m), 847.2 (m), 628.1 (w), 522.4 (m), 491.0 (w), 468.7 (w), 449.0 (w), 385.8 (w), 351.7 (m), 640.4 (m), 328.7 (s), 297.0 (w); 271.1 (w), 242.9 (m), 144.9 (m), 99.1 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **EDX:** Cl/S/Sn berechnet 4.00:1.00:2.00, gefunden 4.00:0.96:2.00.

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{S}_2]$ (8):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  (**G**, 0.275 g, 1.54 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.500 g, 1.54 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Während dieser Zeit viel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurde. Das Lösen des Niederschlages in Dichlormethan und anschließendes Übersichten mit *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 ergab die Bildung von Kristallen der Verbindung innerhalb von drei Tagen.

**Ausbeute:** 0.14 g (0.024 mmol, 32%) in kristalliner Form. **Schmelzpunkt:** 140 °C (langsame Zersetzung).  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = −54 ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2956.4 (w), 2916.8 (w), 2862.7 (w), 1682.0 (m), 1641.3 (s), 1549.5 (w), 1406.4 (w), 1389.7 (m), 1331.2 (m), 1236.5 (w), 1184.2 (s), 1116.7 (s), 1014.8 (w), 803.2 (w), 820.0 (s), 498.0 (w), 467.8 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 2880.9 (m), 2888.9 (m), 2900.7 (m), 2920.8 (m), 2953.4 (m), 2961.3 (m), 2974.5 (w), 2988.7 (w), 3019.6 (w), 1645.6 (w), 1333.4 (w), 1240.8 (w), 1188.9 (w), 1140.7 (w), 1126.7 (m), 1119.7 (m), 847.5 (w), 837.4 (w), 623.2 (w), 522.4 (m), 513.8 (m), 470.0 (w), 449.0 (w), 386.8 (w), 351.7 (m), 640.3 (m), 329.1 (s), 294.6 (w), 243.5 (m); 141.9 (m), 122.9 (m), 99.4 (m), 88.5 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **EDX:** Cl/S/Sn berechnet 2.00:2.00:2.00, gefunden 1.96:2.03:2.00.

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{SnCl}_2)_2\text{Se}]$ (9):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  (**H**, 0.059 g, 0.26 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.339 g, 1.05 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt und anschließend mit *n*-Hexan im Verhältnis 1:1 überschichtet. Kristalle bildeten sich innerhalb von zwei Tagen.

**Ausbeute:** 0.16 g (0.025 mmol, 47%) in kristalliner Form. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2982.8 (w), 2959.7 (w), 2948.6 (w), 2915.2 (w), 2860.9 (w), 2729.8 (w), 2360.5 (w), 2341.8 (w), 1681.2 (s),

1643.9 (s), 1457.6 (m), 1406.2 (m), 1389.5 (m), 1366.9 (s), 1332.3 (s), 1264.0 (w), 1236.5 (w), 1203.2 (w), 1182.0 (s), 1136.1 (m), 1115.7 (s), 1014.4 (m), 998.27 (w), 968.0 (w), 949.4 (w), 802.3 (w), 668.2 (w), 617.7 (s), 508.1 (w), 489.0 (w), 464.8 (w), 445.7 (w), 416.9 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman:**  $\tilde{\nu} = 1644.0$  (w), 1459.9 (w), 1432.0 (w), 1331.5 (w), 1184.6 (w), 1138.1 (w), 1125.5 (m), 846.0 (w), 620.5 (w), 520.4 (m), 510.3 (m), 468.5 (w), 448.1 (w), 341.3 (m), 332.5 (s), 319.2 (m), 299.3 (w), 277.3 (w), 262.2 (w), 225.5 (w), 207.2 (s), 176.8 (w), 139.7 (m), 130.2 (m), 118.4 (m), 106.5 (m), 95.6 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{Se}_2]$ (**10**):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  (**H**, 0.163 g, 0.72 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.234 g, 0.722 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Während dieser Zeit viel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurde. Das Lösen des Niederschlages in Dichlormethan und anschließendes Übersichten mit *n*-Hexan im Verhältnis 1:1 ergab die Bildung von Kristallen der Verbindung innerhalb von zwei Tagen.

**Ausbeute:** 0.17 g (0.023 mmol, 71%) in kristalliner Form. **IR:**  $\tilde{\nu} = 2960.9$  (w), 2948.4 (w), 2915.3 (w), 2860.2 (w), 2729.1 (w), 2360.5 (m), 2341.8 (m), 1681.4 (s), 1640.5 (s), 1458.5 (m), 1444.6 (w), 1406.3 (m), 1389.7 (w), 1367.9 (m), 1329.1 (s), 1262.2 (w), 1236.4 (w), 1203.6 (w), 1183.1 (s), 1114.74 (s), 1015.4 (m), 968.1 (w), 950.0 (w), 801.4 (m), 692.1 (w), 668.3 (w), 619.3 (s), 507.1 (w), 488.3 (w), 465.8 (w), 446.1 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **Raman:**  $\tilde{\nu} = 1687.7$  (w), 1644.7 (w), 1462.3 (w), 1393.4 (w), 1372.6 (w), 1204.1 (w), 1185.4 (m), 1140.4 (w), 1126.5 (s), 859.9 (w), 847.8 (m), 627.4 (w), 522.8 (s), 512.3 (m), 470.1 (w), 450.3 (m), 342.8 (m), 334.3 (s), 302.0 (w), 276.6 (w), 264.6 (w), 227.2 (m), 209.3 (s), 143.5 (m), 131.7 (w), 120.1 (m), 97.7 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **EDX:** Cl/Se/Sn berechnet 1.00:1.00:1.00, gefunden 0.95:1.00:1.05.

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4\text{Cl}]$ (**11**):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Se}$  (**H**, 0.529 g, 2.35 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.507 g, 1.56 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Während dieser Zeit viel ein farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit Toluol gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wurde. Kristalle von **11** bildeten sich nach Übersichten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan mit *n*-Hexan im Verhältnis 1:1 innerhalb von zwei Tagen.

**Ausbeute:** 0.32 g (0.32 mmol, 62%). **Schmelzpunkt:** 135 °C (langsame Zersetzung). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (s, 18H, Me<sub>2</sub>), 2.32 (s, 9H, Me), 2.83 (s, 6H, CH<sub>2</sub>) ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (187 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = −185 (Sn), −187 (SnCl) ppm. **<sup>119</sup>Sn-CP-MAS-NMR** (187 MHz):  $\delta_{iso}$  ( $\Delta\delta$ ,  $\eta$ ) = −174 ppm (−372 ppm, 0.175, 1Sn), −178 ppm (−478 ppm, 0.319, 2Sn) ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2945.7 (m), 2903.8 (m), 2850.8, 2719.7 (w), 2323.9 (w), 1700.6 (m), 1669.54 (s), 1456.1 (m), 1406.0 (m), 1383.3 (m), 1363.4 (s), 1332.51 (s), 1260.9 (w), 1237.1 (m), 1205.7 (w), 1183.0 (s), 1134.8 (w), 1112.5 (s), 1016.4 (m), 997.3 (w), 964.3 (m), 836.3 (w), 796.4 (w), 731.4 (m), 695.0 (s), 492.4 (m), 448.6 (w) cm<sup>−1</sup>. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 1683.3 (w), 1462.7 (w), 1368.4 (w), 1334.6 (w), 1243.4 (w), 1185.9 (w), 1142.1 (w), 1119.6 (m), 868.6 (w), 840.4 (m), 800.9 (w), 619.3 (w), 510.6 (s), 448.1 (w), 320.8 (m), 277.0 (w), 233.4 (w), 214.3 (s), 206.2 (s), 196.5 (s), 114.7 (m), 97.6 (s), 87.2 (s) cm<sup>−1</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 970.6183 [M−Cl]<sup>+</sup>, gefunden: 970.6196. **EDX:** Cl/Se/Sn berechnet 1.00:4.00:3.00, gefunden 0.85:4.00:3.09.

#### Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>][SnCl<sub>3</sub>] (12):

Kristalle von 12·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildeten sich in geringem Umfang bei der Kristallisation von Verbindung 11.

**HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 970.6183 [C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, gefunden: 970.6188. **EDX:** Se/Sn berechnet 4:4, gefunden 4.00:3.92. (Cl wurde aufgrund der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt.)

#### Darstellung von [(R<sup>1</sup>SnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Te] (13):

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Te (**K**, 0.106 g, 0.385 mmol) wurde zu einer Lösung von R<sup>1</sup>SnCl<sub>3</sub> (**A**, 0.500 g, 1.54 mmol) in 10 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt und anschließend mit *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 überschichtet. Kristalle bildeten sich innerhalb eines Tages.

**Ausbeute:** 0.22 g (0.31 mmol, 81%) in kristalliner Form. **Schmelzpunkt:** 145 °C (langsame Zersetzung). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.40 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 179 Hz, CMe<sub>2</sub>, 12H), 2.40 (s, Me, 6H), 2.98 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 183 Hz, CH<sub>2</sub>, 4H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.05 (Me<sub>2</sub>), 29.17 (Me), 44.73 (SnC), 54.72 (CH<sub>2</sub>), 214.41 (CO) ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (149 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = −272 (<sup>1</sup>J<sub>119Sn-125Te</sub> = 4.72 kHz, <sup>2</sup>J<sub>117Sn-119Sn</sub> = 387 Hz) ppm. **<sup>125</sup>Te-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = −287 (<sup>1</sup>J<sub>125Te-119Sn</sub> = 4.72 kHz) ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3344.2 (w), 3251.2 (w), 3143.3 (w), 2951.7 (m), 2854.1 (m), 2830.1 (m), 1660.7 (s), 1499.7 (w), 1459.3 (m), 1389.8 (w), 1368.8 (m), 1332.4 (m), 1259.1 (w),

1239.4(w), 1187.2(m), 1139.3(w), 1116.5(m), 1021.5(w), 965.6(w), 801.3(w), 624.5(s), 499.3 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **UV/Vis** (onset): 2.6 eV. **EDX**: Sn:Te:Cl berechnet 2.00:1.00:4.00, gefunden 2.00:1.00:3.98.

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{Te}_2]$ (**14**):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  (**K**, 0.426 g, 1.54 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.500 g, 1.54 mmol) in 10 mL Toluol bei einer Temperatur von 0 °C zugetropft. Es wurde für 30 Minuten gerührt und der resultierende gelbe Niederschlag abfiltriert und mit Toluol gewaschen. Orangefarbene Kristalle der Verbindung bildeten sich nach Lösen des Feststoffs in Dichlormethan und anschließendem Übersichten der Lösung mit *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 innerhalb eines Tages.

**Ausbeute**: 0.51 g (0.67 mmol, 86%). **Elementaranalyse**: berechnet (in %) für  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Sn}_2\text{Te}_2$  C 18.92, H 2.91; gefunden C 18.71, H 2.79. **Schmelzpunkt**: 134 °C (langsame Zersetzung).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.12 (s,  $^3\text{J}_{\text{H}-^{119}\text{Sn}}$  = 160 Hz,  $\text{CMe}_2$ , 12H), 2.28 (s, Me, 6H), 2.59 (s,  $^3\text{J}_{\text{H}-^{119}\text{Sn}}$  = 148 Hz,  $\text{CH}_2$ , 4H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.68 ( $\text{Me}_2$ ), 30.19 (Me), 46.78 (SnC), 54.55 ( $\text{CH}_2$ ), 204.54 (CO) ppm.  **$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (149 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -546 ( $^1\text{J}_{^{119}\text{Sn}-^{125}\text{Te}}$  = 2.64 kHz,  $^2\text{J}_{^{117}\text{Sn}-^{119}\text{Sn}}$  = 165 Hz) ppm.  **$^{125}\text{Te}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 212 ( $^1\text{J}_{^{125}\text{Te}-^{119}\text{Sn}}$  = 2.64 kHz) ppm. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3135.0 (w), 3047.0 (w), 2927.3 (w), 2842.4 (m), 1687.7 (s), 1452.6(w), 1408.0 (w), 1378.1 (w), 1358.5 (m), 1332.7 (w), 1234.9 (w), 1174.2 (s), 1111.6 (m), 1014.9 (w), 956.7 (w), 837.1 (w), 606.7 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **UV/Vis** (onset): 2.1 eV. **EDX**: Sn:Te:Cl berechnet 1.00:1.00:1.00, gefunden 1.00:0.99:0.92.

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{Te}_4]^+$ (**15**<sup>+</sup>):

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Te}$  (**K**, 0.064 g, 0.23 mmol) wurde zu einer Lösung von  $\text{R}^1\text{SnCl}_3$  (**A**, 0.050 g, 0.15 mmol) in 10 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur zugetropft und für 30 Minuten gerührt. Mittels ESI(+)-Massenspektrometrie der Reaktionslösung wurde die Bildung eines **15**<sup>+</sup>-Kations nachgewiesen.

**HRMS (ESI)**:  $m/z$  berechnet: 1164.5688  $[\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Sn}_3\text{Te}_4]^+$  ( $[\text{M}]^+$ ), gefunden: 1164.5713.

**Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>] (16):**

(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>Te (**K**, 0.126 g, 0.462 mmol) wurde zu einer Lösung von R<sup>1</sup>SnCl<sub>3</sub> (**A**, 0.100 g, 0.308 mmol) in 10 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur zugetropft. Die resultierende tiefrote Lösung wurde für 5 Stunden gerührt und anschließend mit *n*-Pentan im Verhältnis 1:1 überschichtet. Kristalle der Verbindung bildeten sich innerhalb eines Tages.

**Ausbeute:** 0.065 g (0.040 mmol, 52%) in kristalliner Form. **Schmelzpunkt:** 146 °C (langsame Zersetzung). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.14 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 136 Hz, CMe<sub>2</sub>, 24H), 2.21 (s, Me, 12H), 2.54 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 124 Hz, CH<sub>2</sub>, 8H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 26.38 (Me<sub>2</sub>), 27.91 (Me), 30.50 (SnC), 55.55 (CH<sub>2</sub>), 211.04 (CO) ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (112 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -577 ppm. **<sup>125</sup>Te-NMR** (126 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): kein Signal gefunden. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2840.7 (w), 1690.6 (s), 1451.0 (w), 1391.9 (w), 1354.6 (w), 1326.9 (m), 1323.9 (m), 1173.9 (s), 1110.2 (s), 1012.0 (w), 958.6 (w), 835.8 (m), 716.7 (m), 607.5 (s) cm<sup>-1</sup>. **UV/Vis** (onset): 1.9 eV. **HRMS (ESI):** *m/z* berechnet: 1164.5688 [C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ([M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OSnTe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), gefunden: 1164.5714. **EDX:** Sn:Te berechnet 0.67:1.00, gefunden 0.69:1.00.

**Darstellung von [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Cl] (17):**

Hydrazinhydrat (13  $\mu$ L, 0.25 mmol) wurde zu einer Lösung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Cl] (**11**, 0.10 g, 0.08 mmol) in 15 mL Dichlormethan gegeben und bei Raumtemperatur für 15 Stunden gerührt. Überschichten der Reaktionslösung mit *n*-Hexan führte zur Kristallisation von **17**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und **17**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb einer Woche.

**Ausbeute:** 0.061 g (0.058 mmol, 72%). **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.25 (s, 18H, Me<sub>2</sub>), 1.89 (s, 9H, Me), 2.52 (s, 6H, CH<sub>2</sub>), 5.60 (br s, 6H, NH<sub>2</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.17 (Me), 26.87 (Me<sub>2</sub>), 50.67 (SnC), 53.40 (CH<sub>2</sub>), 153.05 (CNNH<sub>2</sub>) ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (187 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -185, -281 ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 961.6 (m), 2930.5 (w), 2903.8 (w), 2864.9 (w), 2844.3 (w), 2811.8 (w), 2360.52 (w), 2341.0 (w), 1662.8 (w), 1604.1 (w), 1454.8 (w), 1437.9 (w), 1418.5 (w), 1383.3 (w), 1366.4 (w), 1259.6 (s), 1201.9 (w), 1148.5 (m), 1091.4 (s), 1015.4 (s), 970.8 (w), 860.15 (m), 795.1 (s), 724.5 (m), 703.7 (w), 689.3 (m), 657.9 (m), 512.5 (m) cm<sup>-1</sup>. **Raman:**  $\tilde{\nu}$  = 2930.5 (w), 2902.1 (w), 2867.3 (w), 2846.2 (w), 2722.7 (w), 1657.7 (w), 1457.8 (w), 1432.4 (w), 1386.2 (w), 1368.8 (w), 1342.3 (w), 1250.8 (w), 1209.8 (w), 1152.9 (w), 1120.4 (w), 1107.0 (w), 893.6 (w), 842.7 (w), 824.6 (w), 514.3 (m), 479.1 (w), 296.8 (w), 277.8 (w), 224.0 (m), 201.6 (s), 140.8

(w), 112.0 (m), 98.1 (m), 83.6 (m)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 1012.6986  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , gefunden: 1012.7033.

**Darstellung von  $[(\text{R}^4\text{Sn})_3\text{Se}_4][\text{SnCl}_3]$  (18):**

Kristalle von **18** bildeten sich in geringem Umfang bei der Kristallisation von Verbindung **17**.

**HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 1012.6990  $[\text{M}-\text{SnCl}_3]^+$ , gefunden: 1012.6976. **EDX:** Cl/Se/Sn berechnet 3.00:4.00:4.00, gefunden 2.90:4.00:3.81.

**Darstellung von  $[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{Se}_4][\text{SnCl}_3]$  (19):**

Phenylhydrazin (51 mg, 0.47 mmol) wurde zu einer Lösung von  $[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{Se}_4\text{Cl}]$  (**11**, 0.16 g, 0.16 mmol) in 5 mL Dichlormethan gegeben, wobei sich eine kleine Menge eines leicht gelben Niederschlags bildete. Die Lösung wurde filtriert und das Präzipitat am Hochvakuum getrocknet, erneut in Dichlormethan aufgenommen und mit Toluol im Verhältnis 1:1 überschichtet. Wenige Einkristalle von **19**· $\text{C}_7\text{H}_8$  bildeten sich innerhalb einer Woche.

$^{119}\text{Sn}$ -NMR (187 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -175$  ppm. **HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 1240.7936  $[\text{M}-\text{SnCl}_3]^+$ , gefunden: 1240.7950.

**Darstellung von  $[(\text{R}^4\text{Sn})_3\text{Te}_4]_3[\text{R}^4\text{SnCl}_4][\text{SnCl}_3]_2$  (20):**

$[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{Te}_2]$  (**14**, 0.050 mg, 0.066 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst. Hydrazinlösung (0.35 mL, 1 mol/L in THF) wurde bei Raumtemperatur zugegeben. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde für 30 Minuten gerührt und anschließend mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Rote Kristalle von **20**· $4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bildeten sich innerhalb eines Tages. Sie wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Sie stellten sich als unlöslich in organischen Lösungsmitteln heraus.

**Ausbeute:** 0.010 g (2.3  $\mu\text{mol}$ , 21%). **IR:**  $\tilde{\nu} = 3648.6$  (w), 3334.0 (w), 3208.6 (w), 2980.5 (m), 2844.6 (m), 2286.6 (w, br), 2148.6 (w), 2049.9 (w), 1980.3 (w), 1660.3 (m), 1608.5 (m), 1584.8 (m), 1426.4 (m), 1382.1 (m), 1249.2 (m), 1203.8 (m), 1143.6 (s), 1095.3 (s), 1003.4 (m), 956.2 (m), 845.0 (s), 800.5 (s), 732.0 (s), 657.8 (s), 585.8 (w), 510.8 (w), 493.2 (w), 469.4 (w), 434.5 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 1206.6494  $[\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{Sn}_3\text{Te}_4]^+$ , gefunden: 1206.6515. **EDX:** Sn/Te berechnet 1.00:1.00, gefunden 1.00:1.04. (Cl wurde aufgrund der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt.)

**Darstellung von [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>] (21):**

[(R<sup>1</sup>SnCl)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>] (**14**, 0.100 mg, 0.13 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst. Hydrazinhydrat (0.03 mL) wurde bei Raumtemperatur zugegeben. Rasch bildete sich eine rote Trübung der Lösung, welche nach 15 Minuten verschwindet. Die tiefrote Lösung wurde für 30 Minuten gerührt und mit 10 mmol *n*-Hexan überschichtet. Rote Kristalle der Verbindung bildeten sich innerhalb eines Tages. Die Kristalle wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.040 g (0.024 mmol, 55%). **Schmelzpunkt:** 150 °C (langsame Zersetzung). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.08 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 135 Hz, CMe<sub>2</sub>, 24H), 1.84 (s, Me, 12H), 2.32 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 139 Hz, CH<sub>2</sub>, 8H), 5.44 (s, 8H, NH<sub>2</sub>) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.20 (Me<sub>2</sub>), 27.90 (Me), 35.68 (SnC), 51.49 (CH<sub>2</sub>), 151.75 (CN) ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (187 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -680 ppm. **<sup>125</sup>Te-NMR** (158 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 483, -660 ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3339.2 (w), 3251.2 (w), 3143.5 (w), 3029.8 (w), 2952.1 (w), 2928.6 (w), 2882.4 (m), 2829.4 (m), 1499.8 (w), 1456.8 (w), 1407.4 (w), 1359.8 (m), 1258.7 (w), 1240.1 (w), 1194.6 (w), 1121.7 (m), 1093.3 (s), 967.7 (m), 799.4 (m), 698.6 (w), 653.6 (w), 505.5 (m) cm<sup>-1</sup>. **HRMS (ESI):**  $m/z$  berechnet: 1206.6494 [M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>SnTe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, gefunden: 1206.6494. **UV/Vis** (onset): 1.8 eV. **EDX:** Sn/Te berechnet 0.67:1.00, gefunden 0.68:1.00.

**Darstellung von [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>3</sub>Te<sub>4</sub>][SnCl<sub>3</sub>] (22):**

[(R<sup>1</sup>SnCl)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>] (**14**, 0.050 mg, 0.66 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst. Phenylhydrazin (0.022 g, 0.203 mmol) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Die tiefrote Lösung wurde mit 10 mmol *n*-Hexan überschichtet. Rote Kristalle von **22**·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> bildeten sich innerhalb eines Tages. Die Kristalle wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 0.035 g (0.021 mmol, 64%). **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.20 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 120 Hz, CMe<sub>2</sub>, 18H), 1.92 (s, Me, 9H), 2.39 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 129 Hz, CH<sub>2</sub>, 6H), 3.53 (br s, 3H, NH), 6.70–7.20 (m, 15H, Ph) ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (149 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 48 (SnCl), -626 (SnTe) ppm. **<sup>125</sup>Te-NMR** (158 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 449 (μ<sub>3</sub>-Te), -884 (μ<sub>2</sub>-Te) ppm. **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 3650.6 (w), 3318.1 (w), 3206.3 (w), 2980.6 (m), 2883.1 (m), 2838.3 (m), 2707.4 (w), 2371.0 (w), 1598.6 (s), 1493.8 (s), 1453.1 (m), 1363.1 (m), 1333.1 (w), 1306.1 (w), 1250.0 (m), 1210.6 (s), 1170.1 (m), 1132.5 (s), 1067.9 (m), 994.5 (w), 962.1 (w), 885.2 (w), 800.9 (w), 744.3 (s), 690.4 (s), 655.7 (w), 584.1 (w), 504.1 (m), 450.6

(w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS (ESI)**:  $m/z$  berechnet: 1434.7439  $[\text{M}-\text{SnCl}_3]^+$ , gefunden: 1434.7449. **EDX**: Sn/Te berechnet 1.00:1.00, gefunden 0.97:1.00.

### Darstellung von $[(\text{R}^5\text{Sn})_4\text{Te}_6]$ (**23**):

Eine gesättigte Lösung von  $[(\text{R}^5\text{Sn})_3\text{Te}_4][\text{SnCl}_3]$  (**22**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wurde in einem NMR-Rohr abgeschmolzen. Nach zwei Wochen bildeten sich rote Kristalle von **23**·3 $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  innerhalb des Rohres.

Eine alternative Route zur Darstellung von Verbindung **23** lautet folgendermaßen:  $[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{Te}_6]$  (**16**, 0.020 mg, 0.012 mmol) wurde in 5 mL Dichlormethan gelöst. Phenylhydrazin (0.01 mg, 0.009 mmol) wurde bei Raumtemperatur zugegeben, für eine Stunde gerührt und die Reaktionslösung mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen wurden Kristalle von **23**·3 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhalten. Die Kristalle wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute**: 0.007 g (0.003 mmol, 25%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.16 (s,  $\text{CMe}_2$ , 24H), 2.06 (s, Me, 12H), 2.45 (s,  $\text{CH}_2$ , 8H), 3.60 (br s, 4H, NH), 6.80–7.30 (m, 20H, Ph) ppm. **EDX**: Sn/Te berechnet 0.67:1.00, gefunden 0.65:1.00.

### Darstellung von $[(\text{R}^6\text{Sn})_2\text{Te}_2]$ (**24**):

$[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{Te}_2]$  (**14**, 0.050 mg, 0.66 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst. 4-Phenylthiosemicarbazid (0.022 g, 0.203 mmol) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und für eine Stunde gerührt. Die Lösung wurde mit 10 mmol *n*-Hexan überschichtet. Gelbe Kristalle der Verbindung bildeten sich innerhalb eines Tages. Die Kristalle wurden gesammelt und im Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute**: 0.018 g (0.018 mmol, 27%).  **$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 1.13 (s,  $^3\text{J}_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 150$  Hz,  $\text{CMe}_2$ , 6H), 1.20 (s,  $^3\text{J}_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 147$  Hz,  $\text{CMe}_2$ , 6H), 2.17 (s, Me, 3H), 2.18 (s, Me, 3H), 2.32 (s,  $^3\text{J}_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 152$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.37 (s,  $^3\text{J}_{\text{H}-^{119}\text{Sn}} = 153$  Hz,  $\text{CH}_2$ , 2H), 6.74 (s, 1H, NH), 6.80 (s, 1H, NH), 7.02–7.06 (m, 2H, Ph), 7.28–7.33 (m, 4H, Ph), 7.56–7.61 (m, 4H, Ph) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 24.72 ( $\text{Me}_2$ ), 24.90 ( $\text{Me}_2$ ), 29.98 (Me), 30.10 (Me), 37.26 (SnC), 37.60 (SnC), 47.88 ( $\text{CH}_2$ ), 47.95 ( $\text{CH}_2$ ), 120.32 (Ph), 120.37 (Ph), 123.37 (Ph), 129.44 (Ph), 139.74 (Ph), 150.12 (CN), 150.53 (CN) ppm.  **$^{119}\text{Sn}$ -NMR** (187 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = –601, –605 ppm.  **$^{125}\text{Te}$ -NMR** (158 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): kein Signal gefunden. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 3660.9 (w), 2840.1 (m), 2710.8 (w), 1690.7 (s), 1451.2 (w), 1359.8 (s), 1172.1 (s), 1130.3 (s), 1013.2 (s), 959.6 (m), 876.8



(w), 796.5 (s), 744.5 (m), 607.5 (m), 485.5 (w), 437.2 (w), 406.4 (w)  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS (ESI)**:  $m/z$  berechnet: 988.8502  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , gefunden: 988.8511. **EDX**: S/Sn/Te berechnet 1.00:1.00:1.00, gefunden 0.98:1.00:0.96.

#### Darstellung von $[(\text{HR}^6)\text{Sn}]_4\text{Te}_6$ (**25**):

$[(\text{R}^1\text{Sn})_4\text{Te}_6]$  (**16**, 0.050 mg, 0.031 mmol) wurde in 5 mL Dichlormethan gelöst. 4-Phenylthiosemicarbazid (0.21 mg, 0.124 mmol), gelöst in 5 mL Methanol wurde bei Raumtemperatur zugegeben. Es wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Innerhalb einer Woche bildeten sich wenige Kristalle von  $[(\text{HR}^6)\text{Sn}]_4\text{Te}_6 \cdot 2\text{MeOH}$  (**25**·2MeOH).

**EDX**: S/Sn/Te berechnet 0.33:0.67:1.00 gefunden 0.35:0.68:1.00.

#### Isolierung von Verbindungen 26–28:

$[(\text{R}^1\text{SnCl})_2\text{Te}_2]$  (**14**, 0.100 mg, 0.131 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst. Carbohydrazid (0.014 g, 0.155 mmol) wurde bei Raumtemperatur zugegeben und für 30 Minuten gerührt. Die Lösung wurde mit 10 mmol *n*-Hexan überschichtet. Farblose Kristalle von  $[(\text{HR}^7)\text{Sn}_2\text{TeCl}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**26**· $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), gelbe Kristallen von  $[(\text{HR}^7)(\text{HR}^8)\text{Sn}_3\text{TeCl}_5] \cdot 1.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**27**·1.5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und rote Kristalle von  $[\text{R}^1(\text{HR}^7)(\text{H}_2\text{R}^7)_2\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4] \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**28**·5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bildeten sich innerhalb von einer Woche.  $[\text{R}^1(\text{HR}^7)(\text{H}_2\text{R}^7)_2\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**28**·2 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) konnte durch Kristall-Kristall-Transformation von  $[\text{R}^1(\text{HR}^7)(\text{H}_2\text{R}^7)_2\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4] \cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**28**·5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in inertem Öl innerhalb von 24 Stunden erhalten werden.

**EDX** von **26**: Sn/Te berechnet 1.00:0.50, gefunden 1.00:0.53. **EDX** von **27**: Sn/Te berechnet 1.00:0.33, gefunden 1.00:0.35. **EDX** von **28**: Sn/Te berechnet 1.00:0.88, gefunden 1.00:0.90. (Cl wurde jeweils aufgrund der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt.)

#### Darstellung von $[(\text{R}^1\text{Sn})_4(\text{CuPPh}_3)_2(\text{SnCl})_2\text{S}_8]$ (**29**):

$[(\text{R}^1\text{Sn})_3\text{S}_4\text{Cl}]$  (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und  $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  (0.186 g, 0.210 mmol) wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst.  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$  (**G**, 0.069 g, 0.386 mmol) wurde hinzugegeben und bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Die resultierende gelbe Lösung wurde mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. Die nach einem Tag erhaltenen blassgelben Kristalle

von **29**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 8 mg (0.0038 mol, 6%) in kristalliner Form. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.34 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 158 Hz, CMe<sub>2</sub>, 24H), 2.27 (s, Me, 12H), 2.90 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H-119Sn</sub> = 159 Hz, CH<sub>2</sub>, 8H), 7.2–7.4 (m, Ph, 36H) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 29.8 ppm. **EDX:** Cu/P/S/Sn berechnet 0.25:0.25:1:0.75, gefunden 0.26:0.27:1.00:0.74. (Cl wurde aufgrund der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt.)

**Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>(CuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SnCl)<sub>2</sub>S<sub>8</sub>]·[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**30**):**

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] (0.108 g, 0.122 mmol) wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.066 g, 0.366 mmol) wurde hinzugegeben und bei Raumtemperatur für 12 Stunden gerührt. Die resultierende gelbe Lösung wurde mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. Die nach einem Tag erhaltenen blassgelben Kristalle der Verbindung wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 4 mg (0.0012 mmol, 4%) in kristalliner Form. **<sup>31</sup>P-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 29.8 ppm. **EDX:** Cl/Cu/P/S/Sn berechnet 0.14:0.14:0.14:1.00:0.71, gefunden 0.19:0.10:0.14:1.00:0.67.

**Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>(AgPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SnCl)<sub>2</sub>S<sub>8</sub>] (**31**):**

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] (0.338 g, 0.363 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan gelöst. Bei einer Temperatur von –78 °C wurde (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.210 g, 0.616 mmol) hinzugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde filtriert. Überschichten des Filtrats mit 7 mL *n*-Hexan ergab die Kristallisation von **31**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> innerhalb von zwei Wochen. Sie wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 6 mg (0.0024 mmol, 8%) in kristalliner Form. **EDX:** Ag/P/S/Sn berechnet 0.25:0.25:1.00:0.75, gefunden 0.24:0.23:1.00:0.73. (Cl wurde aufgrund der CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungsmittelmoleküle nicht berücksichtigt.)

**Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>(AgPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SnCl)<sub>2</sub>S<sub>8</sub>]·[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (**32**):**

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] (0.341 g, 0.367 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan gelöst. Bei einer Temperatur von –78 °C wurde (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S

(**G**, 0.109 g, 0.610 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Der resultierende farblose Feststoff wurde abfiltriert und in 14 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde mit 14 mL *n*-Hexan überschichtet. Blassgelbe Kristalle der Verbindung bildeten sich innerhalb von zwei Wochen. Sie wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2 mg (0.006 mmol, 2%) in kristalliner Form. **EDX:** Ag/Cl/P/S/Sn berechnet 0.14:0.14:0.14:1.00:0.71, gefunden 0.14:0.13:0.14:1.00:0.69.

#### Darstellung von [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>S<sub>20</sub>] (**33**):

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl] (0.341 g, 0.367 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan gelöst. Bei einer Temperatur von –78 °C wurde (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.109 g, 0.610 mmol) hinzugegeben. Die Lösung wurde innerhalb von 24 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Der resultierende farblose Feststoff wurde abfiltriert und in 14 mL Dichlormethan gelöst. Hydrazinhydrat (0.03 mL) wurde zur Lösung gegeben und bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Die Lösung wurde mit 14 mL *n*-Hexan überschichtet. Orangefarbene Kristalle von **33**·3.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildeten sich innerhalb eines Tages. Sie wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 32 mg (0.0074 mmol, 20%) in kristalliner Form. **EDX:** Ag/S/Sn berechnet 0.50:1.00:0.50, gefunden 0.48:1.00:0.48.

#### Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] (**34**):

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] (0.182 g, 0.367 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan gelöst. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.087 g, 0.488 mmol) wurde hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Die Lösung wurde mit 7 mL *n*-Hexan überschichtet. Farblose Kristalle der Verbindung bildeten sich innerhalb eines Tages. Sie wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 115 mg (0.077 mmol, 44%) in kristalliner Form. **Elementaranalyse:** berechnet (in %) für C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub> C 38.89, H 3.52, S 8.65; gefunden C 37.93, H 3.55, S 8.64. **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.20 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H–119Sn</sub> = 125 Hz, CMe<sub>2</sub>, 12H), 2.01 (s, Me, 6H), 2.65 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H–119Sn</sub> = 135 Hz, CH<sub>2</sub>, 4H), 7.28–7.65 (m, Ph, 36H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.44 (Me<sub>2</sub>), 30.62 (Me), 36.90 (SnC), 56.30 (CH<sub>2</sub>), 129.47 (Ph), 129.62 (Ph), 131.19 (Ph), 131.89 (Ph), 134.85 (Ph), 135.04 (Ph), 211.53 (CO) ppm. **<sup>31</sup>P-NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 38.1 ppm. **<sup>119</sup>Sn-NMR** (149

MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 51.2 ppm. **EDX**: Au/P/S/Sn berechnet 0.50:0.50:1.00:0.50, gefunden 0.47:0.55:1.00:0.50.

### Darstellung von [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>2</sub>(AuPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] (35):

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Au(PPh<sub>3</sub>)Cl] (0.182 g, 0.367 mmol) wurden in 7 mL Dichlormethan gelöst. (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.087 g, 0.488 mmol) wurde hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Hydrazinhydrat (0.03 mL) wurde hinzugegeben und für 30 weitere Minuten gerührt. Die Lösung wurde mit 7 mL *n*-Hexan überschichtet. Farblose Kristalle von **35**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bildeten sich innerhalb eines Tages. Sie wurden gesammelt und am Hochvakuum getrocknet.

**Ausbeute**: 110 mg (0.07 mmol, 38%) in kristalliner Form. **Elementaranalyse**: berechnet (in %) für C<sub>48</sub>H<sub>56</sub>Au<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> C 35.74, H 3.60, N 3.33, S 7.63; gefunden C 36.60, H 3.72, N 3.46, S 7.45. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 1.22 (s, CMe<sub>2</sub>, 12H), 1.61 (s, Me, 6H), 2.32 (s, CH<sub>2</sub>, 4H), 4.87 (*br s*, NH, 4H) 7.17–7.38 (m, Ph, 36H) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 39.0 ppm. <sup>119</sup>Sn-NMR (149 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = –56.7 ppm. **EDX**: Au/P/S/Sn berechnet 0.50:0.50:1.00:0.50, gefunden 0.46:0.55:1.00:0.50.

### Darstellung von [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>2</sub>(AuPMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>] (36):

[(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol) und [Au(PMe<sub>3</sub>)Cl] (0.125 g, 0.375 mmol) wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.13 g, 0.75 mmol) zugetropft. Die Lösung wurde für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit 8 mL *n*-Hexan überschichtet. Die Verbindung kristallisierte binnen einer Woche.

**Ausbeute**: 18 mg (0.016 mmol, 9%) in kristalliner Form. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.17 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H–119Sn</sub> = 120 Hz, CMe<sub>2</sub>, 12H), 1.62 (d, <sup>2</sup>J<sub>1H–31P</sub> = 9.5 Hz, PMe<sub>3</sub>, 18H), 2.08 (s, Me, 6H), 2.65 (s, <sup>3</sup>J<sub>1H–119Sn</sub> = 128 Hz, CH<sub>2</sub>, 4H) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = –4.9 ppm. <sup>119</sup>Sn-NMR (122 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 53.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>119Sn–31P</sub> = 38.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>119Sn–117Sn</sub> = 170 Hz) ppm. **IR**:  $\tilde{\nu}$  = 2935.5 (w), 2914.2 (w), 2833.2 (m), 1693.4 (s), 1402.2 (w), 1359.7 (m), 1286.4 (w), 1244.0 (w), 1180.3 (m), 1120.6 (w), 956.6 (s), 858.3 (w), 746.4 (m), 680.8 (w), 609.5 (m), 445.4 (w) cm<sup>–1</sup>. **HRMS (ESI)**: *m/z* berechnet: 1110.8829 [M+H]<sup>+</sup>, gefunden: 1110.8885. **EDX**: Au/P/S/Sn berechnet 0.50:0.50:1.00:0.50, gefunden 0.48:0.49:1.00:0.52.

**Darstellung von  $[(R^4Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$  (37):**

Gold(I)-chlorid (0.085 g, 0.366 mmol) wurde in Dichlormethan (5 mL) suspendiert und durch Zusatz von Trimethylphosphan (0.03 mL, 0.29 mmol) in Lösung gebracht.  $[(R^1Sn)_3S_4Cl]$  (**1**, 0.100 g, 0.122 mmol), gelöst in 5 mL Dichlormethan, wurde zur Lösung gegeben, woraufhin sich die Lösung gelb färbte. Bei Raumtemperatur wurde  $(Me_3Si)_2S$  (**G**, 0.07 mL, 0.62 mmol) zugegeben und für drei Stunden gerührt. Hydrazinhydrat (0.025 mL, 0.51 mmol) wurde zugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Es wurde filtriert und das Filtrat mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Die Verbindung kristallisierte innerhalb eines Tages.

**Ausbeute:** 58 mg (0.051 mmol, 27%) in kristalliner Form.  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = 1.25 (s,  $^3J_{H-^{119}Sn}$  = 130 Hz,  $CMe_2$ , 12H), 1.71 (d,  $PMe_3$ , 18H), 1.78 (s, Me, 6H), 2.48 (s,  $^3J_{H-^{119}Sn}$  = 134 Hz,  $CH_2$ , 4H), 5.05 (*br s*, NH, 4H) ppm.  $^{13}C$ -NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 16.9 (d,  $PMe_3$ ), 26.0 ( $Me_2$ ), 26.6 (Me), 37.3 (SnC), 50.9 ( $CH_2$ ), 152.4 (CN) ppm.  $^{31}P$ -NMR (101 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -4.8 ppm.  $^{119}Sn$ -NMR (187 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  = -53.1 ppm (d,  $^3J_{^{119}Sn-^{31}P}$  = 37.3 Hz). **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2851 (w), 2072 (m), 1426 (m), 1246 (m), 1104 (s), 808 (s), 767 (m), 730 (m), 693 (m), 651 (w), 613 (m), 613 (m), 481 (s)  $cm^{-1}$ . **EDX:** Au/P/S/Sn berechnet 0.50:0.50:1.00:0.50, gefunden 0.47:0.49:1.00:0.52.

**Darstellung von  $[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}]$  (38):**

$[(R^1Sn)_3Se_4Cl]$  (**11**, 0.088 g, 0.088 mmol) wurde in 10 mmol Dichlormethan gelöst und unter Rühren  $[Cu(PPh_3)_3Cl]$  (0.117 g, 0.132 mmol) zugegeben. Es wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Die resultierende orangerote Lösung wurde mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Kristalle von **38**·8 $CH_2Cl_2$  bildeten sich innerhalb von drei Tagen in Form orangefarbener Pyramiden.

**EDX:** Cu/P/Se/Sn berechnet 0.33:0.17:1.00:0.58, gefunden 0.27:0.17:1.00:0.48.

**Darstellung von  $[SnCl_3(H_2O)(\mu-OH)]_2 \cdot 3H_2O$  (39·3H<sub>2</sub>O):**

Trichlorido(4-vinylphenyl)zinn (**C**, 0.10 g, 0.30 mmol) wurde in Dichlormethan (10 mL) gelöst und unter Umgebungsbedingungen an Luft langsam verdampfen gelassen. Nach einer Woche bildeten sich Kristalle von **39**·3H<sub>2</sub>O.

**Ausbeute:** 8 mg (0.01 mmol, 9%) in kristalliner Form.

### Darstellung von $[(R^4Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$ (**40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form farbloser Nadeln als Nebenprodukt der Umsetzung von  $[(R^1Sn)_3S_4Cl]$  (**1**, 0.101 g, 0.124 mmol) mit jeweils 6 Äq. AuCl, dppp und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**) in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach Überschichten des Filtrats der Reaktionslösung mit 10 mL *n*-Hexan nach einem Tag.

### Darstellung von $[(R^5Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2PhN_2H_3$ (**41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)

$[(R^1Sn)_3S_4Cl]$  (**1**, 0.027 g, 0.033 mmol),  $[Au(PPh_3)Cl]$  (0.049 g, 0.099 mmol) und (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.05 mL, 0.24 mmol) wurden in 5 mL Dichlormethan gelöst und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Phenylhydrazin (0.03 mL, 0.305 mmol) zugegeben, woraufhin ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Filtration wurden 0.5 mL des Filtrats mit 0.5 mL *n*-Hexan überschichtet. **41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub> kristallisierte nach zwölf Wochen.

### Darstellung von $[Au_2(dppp)]_2AuS_2[SnCl_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ (**42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

$[(R^1Sn)_3S_4Cl]$  (**1**, 0.103 g, 0.126 mmol) wurde in 5 mL Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Gold(I)-chlorid (0.083 g, 0.357 mmol) und 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan (0.051 g, 0.124 mmol) in 5 mL Dichlormethan gegeben. Es wurde (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S (**G**, 0.07 mL, 0.33 mmol) zugegeben und für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. 0.5 mL des Filtrats wurden mit 0.5 mL Toluol überschichtet. **42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte nach acht Wochen.

### Immobilisierung von Verbindung **5** auf Si(001)- und GaAs(001)-Oberflächen

Die Si(001)- und GaAs(001)-Substrate wurden in der [110]-Zonenachse durch konventionelle Methoden mittels mechanischem Polieren gefolgt durch 5 keV Ionendünnung von beiden Seiten mit einem Einfallwinkel von 4° in einem *Gatan PIPS* präpariert. Die finale Polieren wurde mit 1.7 keV durchgeführt, um den Anteil amorphen Materials zu reduzieren. Die verwendeten Substrate wurden von der Arbeitsgruppe KERSTIN VOLZ vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg bezogen.

Zur Immobilisierung wurden eine frisch hergestellte Wasserstoff-terminierte Si(001)-Oberfläche beziehungsweise eine Oxid-terminierte GaAs(001)-Oberfläche verwendet. Ver-

bindung **5** (10 mg) wurde direkt neben den Oberflächen in einem Abstand von wenigen mm präpariert. In einer Argon-Atmosphäre wurde für 15 Minuten auf 250 °C geheizt. Anschließend wurde die Oberfläche mit wenigen Tropfen THF gewaschen und unter Argon-Atmosphäre gelagert.





# 6 Kristallographische Daten

## 6.1 Datenerfassung und Strukturverfeinerung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Einkristallstrukturanalysen wurden in Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen mit den Flächendetektorsystemen *IPDS 2* und *IPDS 2t* der Firma *Stoe* sowie dem Flächendetektorsystem *D8 Quest* der Firma *Bruker-AXS* durchgeführt. Für jedes Röntgenbeugungsexperiment wird separat aufgelistet, welches Flächendetektorsystem verwendet wurde. Die Einkristallstrukturanalysen am *Bruker-AXS D8 Quest* Flächendetektorsystem wurden von der Abteilung Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Datenverarbeitung erfolgte im Falle der *Stoe*-Systeme mit der Software *X-Area*<sup>[265]</sup> und im Falle des *Bruker*-Systems mit der Software *APEX2*.<sup>[266]</sup> Als Strahlungsquelle wurde eine Röntgenröhre mit Mo-Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator verwendet, sodass die Strukturuntersuchungen mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda_{Mo-K_{\alpha}} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt wurden. Nach Messung schloss sich die Kristallstrukturanalyse an. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

- Die Gitterkonstanten wurden mit Hilfe der Orientierungsparameter von starken Reflexen ( $I > 6\sigma(I)$ ) aus mehreren Aufnahmen mit verschiedenen Drehwinkeln  $\theta$  bestimmt.
- Die Reflexintensitäten wurden durch Definition einer dem Reflexprofil entsprechenden Integrationsbox bestimmt.
- Datenreduktion durch Skalierung der aus den Daten berechneten  $F$ -Werte anhand der Referenzreflexe; die Reflexintensitäten wurden durch Anwendung einer Lorentzfakor- und Polarisationskorrektur umgerechnet.
- Strukturbestimmung mit Hilfe des Programmsystems *SHELXL-97*:<sup>[267]</sup>

- Lösung der Kristallstruktur durch direkte Methoden und anschließende Differenz-FOURIERSynthesen
- Optimierung der Atomparameter gegen  $F_o^2$  nach der GAUSSschen Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme bei gleichzeitiger Verfeinerung aller Parameter (*full matrix least squares on  $F_o^2$* ) unter Verwendung der folgenden Gewichtsfunktionen:

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP$$

mit

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_o^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2$$

Die Werte der Parameter  $a$  und  $b$  wurden durch die Anwendung des Programms SHELXTL 5.1 automatisch ermittelt und angepasst. Für die ermittelten Werte gilt:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w \cdot (F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w \cdot (F_o^2)^2]}}$$

Nach der von DEBYE und WALLER formulierten Theorie<sup>[268,269]</sup> erfolgt die Korrektur des auf ruhende Atome bezogenen Atomformfaktors  $f_0$  mittels eines temperaturabhängigen Faktors:

$$f = f_0 \exp \left( -8\pi U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)$$

$U$  stellt in obiger Gleichung den isotropen Auslenkungsparameter dar. Der Koeffizient  $U$  des Temperaturfaktors steht mit der mittleren Auslenkung  $u$  des Atoms senkrecht zu der reflektierenden Netzebene in folgender Beziehung:

$$U = u^2$$

Die Multiplikation der isotropen Auslenkungsparameter  $U$  mit  $8\pi^2$  ergibt den sogenannten Debye-Waller-Faktor  $B$ :

$$B = 8\pi^2 U$$

Ein physikalisch besseres Modell zur Beschreibung der Schwingung der Atome im Kristall ist die Berücksichtigung anisotroper Schwingungen. Dargestellt wird die anisotrope Schwingung eines Atoms durch ein Schwingungsellipsoid. Dieses setzt sich aus sechs

Komponenten ( $U_{ij}$ ) eines Tensors in seiner räumlichen Lage zusammen. Für  $B$  und die Komponenten ( $U_{ij}$ ) des Schwingungstensors gelten mit  $T = -\ln(f/f_o)$  folgende Zusammenhänge:

$$T_{iso} = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right)$$

Der Koeffizient  $U_{eq}$  wird aus dem Koeffizienten  $U_{ij}$  ermittelt:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \right)$$

mit

$m_i m_j$	Miller-Indizes	$m_1 = h, m_2 = l, m_3 = l$
$a_i a_j$	Gitterkonstanten	$a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$
$a_i^* a_j^*$	reziproke Gitterkonstanten	$a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

In den folgenden Tabellen werden die Werte der Atomkoordinaten mit dem Faktor  $10^4$  multipliziert, die Auslenkungsfaktoren  $U_{ij}$ ,  $U_{iso}$  und  $U_{eq}$  werden in  $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$  angegeben.

Bei der Strukturverfeinerung wurden, falls nicht anders angegeben, Wasserstoffatome  $H$  unter Annahme idealer Struktur hinzugefügt und verfeinert. Die Auslenkungsparameter  $U_{eq}$  wurden zusammen mit dem an sie gebundenen Schweratom  $X$  verfeinert ( $U_{eq,H} = n \cdot U_{eq,X}$ ), mit  $n = 1.2$  für Methylengruppen und aromatische C–H-Gruppen sowie  $n = 1.5$  für Methylgruppen, N–H-Gruppen und O–H-Gruppen. Wasserstoffatome von N–H-Gruppen und O–H-Gruppen wurden teilweise in der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Die genaue Behandlung dieser Wasserstoffatome finden sich bei den jeweiligen Verbindungen. Numerische und sphärische Absorptionskorrekturen wurden mit den Programmen *X-Area*<sup>[265]</sup> beziehungsweise *Apex2*<sup>[266]</sup> durchgeführt. Andere Methoden der Absorptionskorrektur wurden, soweit nicht anders erwähnt, im Programmpaket *PLATON* durchgeführt.<sup>[270]</sup> Alle Strukturabbildungen wurden mit den Programmen *Diamond, Version 3.2g*<sup>[271]</sup> oder *Mercury, Version 2.4*<sup>[272]</sup> erstellt. Die Modellierung von Fehlordnung, die Verwendung von *Constraints* und *Restraints* sowie sonstige Besonderheiten im Rahmen der Einkristallstrukturaufklärung werden bei den jeweiligen Strukturen thematisiert. Durch Fehlordnung generierte Atompaare werden um die Suffixe A und B ergänzt, wobei das Suffix A die Majoritätskomponente kennzeichnet.

Es ist beabsichtigt alle in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen beim *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*<sup>[209]</sup> respektive dem *Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ)*<sup>[273]</sup> zu hinterlegen. Die Daten können von dort frei verfügbar abgerufen werden. Für bereits hinterlegte Kristallstrukturen wird jeweils die Hinterlegungsnummer angegeben. Zusätzlich wurden die Daten bei *Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen* hinterlegt.

6.2 [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl] (1)

Verbindung **1** kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. Es handelt sich um eine verbesserte Version der Kristallstruktur dieser Verbindung, wie sie der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit beschrieben wurde.<sup>[101]</sup> Die thermischen Auslenkungskoeffizienten von C10 ergaben während der Verfeinerung physikalisch nicht sinnvolle Werte. Aus diesem Grund wurde der *SIMU-Restraint* (C10 C11) verwendet.

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ClO <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	817.20
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.09·0.08·0.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	11.480(2), 19.407(3), 12.9873(19)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 90.384(14), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2893.3(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.876
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	2.97
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.798/0.939
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.78–50.00
Gemessene Reflexe	10854
Unabhängige Reflexe	5049 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0698)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	3068
Anzahl der verfeinerten Parameter	271 (6 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.047/0.059
GooF (für alle Reflexe)	0.950
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.26/−1.40
CCDC	914079

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	9858(10)	1769(5)	10515(7)	42(3)
C(2)	10784(10)	2117(6)	9860(7)	53(3)
C(3)	9982(12)	997(5)	10553(9)	61(4)
C(4)	9897(8)	2089(5)	11576(6)	37(2)
C(5)	8810(10)	2005(6)	12216(6)	47(3)
C(6)	8794(11)	2265(6)	13293(7)	68(4)
C(7)	9909(8)	4203(4)	7874(6)	27(2)
C(8)	10990(10)	3961(6)	8442(8)	54(3)
C(9)	9629(10)	4966(5)	8092(8)	58(3)
C(10)	10032(8)	4080(5)	6708(6)	30(2)
C(11)	8928(8)	3979(4)	6115(6)	27(2)
C(12)	8931(8)	4108(5)	4993(6)	33(2)
C(13)	6159(8)	4234(4)	11647(5)	26(2)
C(14)	6286(9)	4975(4)	11284(6)	30(2)
C(15)	6991(8)	4067(5)	12532(6)	35(2)
C(16)	4896(7)	4083(4)	11965(6)	25(2)
C(17)	4075(8)	3910(4)	11114(6)	22(2)
C(18)	2807(8)	3991(4)	11268(6)	33(2)
O(1)	7964(7)	1700(4)	11855(5)	59(2)
O(2)	8045(5)	3772(3)	6560(4)	28(2)
O(3)	4444(5)	3708(3)	10299(4)	26(1)
S(1)	8349(2)	2393(1)	8023(2)	28(1)
S(2)	6165(2)	2382(1)	10314(2)	31(1)
S(3)	8704(2)	3485(1)	10293(2)	29(1)
S(4)	6492(2)	4090(1)	8613(2)	25(1)
Cl(1)	7405(3)	881(1)	9326(2)	40(1)
Sn(1)	8112(1)	2023(1)	9824(1)	26(1)
Sn(2)	8416(1)	3599(1)	8388(1)	22(1)
Sn(3)	6545(1)	3594(1)	10328(1)	23(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	40(7)	51(6)	36(5)	5(5)	0(5)	22(5)
C(2)	42(7)	70(8)	48(6)	12(6)	0(5)	19(6)
C(3)	70(9)	31(6)	82(8)	-6(6)	-17(7)	16(6)
C(4)	29(6)	40(5)	43(5)	8(5)	-20(5)	3(5)
C(5)	57(8)	63(6)	20(4)	7(5)	-9(5)	0(7)
C(6)	58(9)	107(10)	39(6)	-2(6)	1(6)	35(8)
C(7)	24(5)	26(4)	32(4)	-6(4)	4(4)	3(4)
C(8)	38(7)	62(7)	62(7)	6(6)	-13(6)	-5(6)
C(9)	53(8)	37(6)	87(8)	-12(5)	40(6)	-22(5)
C(10)	23(4)	38(4)	29(4)	4(3)	12(3)	-1(3)
C(11)	23(4)	32(4)	26(3)	2(3)	8(3)	-1(3)
C(12)	26(6)	39(5)	33(5)	13(4)	12(4)	4(5)
C(13)	28(5)	30(5)	20(4)	1(3)	1(4)	8(4)
C(14)	31(6)	26(5)	32(5)	-6(4)	8(4)	-7(4)
C(15)	29(6)	48(6)	28(5)	-7(4)	-7(4)	9(5)
C(16)	20(5)	25(4)	31(4)	3(4)	8(4)	6(4)
C(17)	18(5)	22(4)	26(4)	5(4)	12(4)	1(4)
C(18)	29(6)	29(5)	41(5)	14(4)	7(4)	6(4)
O(1)	42(5)	90(6)	46(4)	16(4)	-3(4)	-9(4)
O(2)	26(4)	36(4)	23(3)	0(2)	-1(3)	-8(3)
O(3)	18(3)	28(3)	32(3)	2(3)	1(3)	1(3)
S(1)	34(2)	22(1)	30(1)	-4(1)	1(1)	1(1)
S(2)	26(1)	24(1)	42(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
S(3)	25(1)	37(1)	25(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
S(4)	22(1)	27(1)	27(1)	3(1)	2(1)	2(1)
Cl(1)	52(2)	21(1)	46(1)	-3(1)	6(1)	-3(1)
Sn(1)	29(1)	19(1)	29(1)	1(1)	2(1)	1(1)
Sn(2)	23(1)	21(1)	24(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
Sn(3)	24(1)	21(1)	25(1)	0(1)	2(1)	1(1)

## 6.3 (C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>CC)Cy<sub>3</sub>Sn (2)

Kristalle der Verbindung in Form gelber Blöcke wurden durch Rekristallisation aus Toluol gewonnen. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS 2t*.

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>42</sub> Sn
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	593.39
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.5·0.4·0.3
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	17.4033(9), 11.2173(5), 15.8448(9)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 111.836(4), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2871.3(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.373
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	0.913
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.685/0.794
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.42–53.56
Gemessene Reflexe	15516
Unabhängige Reflexe	6037 ( $R_{int} = 0.0796$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	5236
Anzahl der verfeinerten Parameter	334 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.033/0.100
GooF (für alle Reflexe)	0.891
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.53/−1.41



6.3 (C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>CC)Cy<sub>3</sub>Sn (**2**)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	7529(2)	2829(2)	6920(2)	27(1)
C(2)	7028(2)	3200(2)	6222(2)	26(1)
C(3)	6419(1)	3660(2)	5394(2)	24(1)
C(4)	6300(1)	4902(2)	5271(2)	23(1)
C(5)	6790(1)	5749(2)	5936(2)	24(1)
C(6)	6671(2)	6928(2)	5798(2)	26(1)
C(7)	6041(1)	7405(2)	5002(2)	25(1)
C(8)	5891(2)	8629(2)	4860(2)	30(1)
C(9)	5264(2)	9039(3)	4079(2)	34(1)
C(10)	4789(2)	8256(3)	3421(2)	32(1)
C(11)	4914(2)	7022(2)	3528(2)	26(1)
C(12)	4421(1)	6180(2)	2867(2)	30(1)
C(13)	4549(1)	4999(3)	2992(2)	28(1)
C(14)	5182(1)	4529(2)	3791(2)	25(1)
C(15)	5330(2)	3302(2)	3930(2)	26(1)
C(16)	5934(2)	2874(2)	4716(2)	26(1)
C(17)	5678(1)	5341(2)	4462(2)	24(1)
C(18)	5546(1)	6587(2)	4332(2)	23(1)
C(19)	7648(1)	517(2)	8302(2)	23(1)
C(20)	7142(1)	-103(2)	7407(2)	26(1)
C(21)	6586(1)	-1060(2)	7566(2)	28(1)
C(22)	7096(2)	-1978(2)	8261(2)	29(1)
C(23)	7646(2)	-1386(2)	9148(2)	28(1)
C(24)	8183(2)	-399(2)	8989(2)	26(1)
C(25)	8567(2)	3322(2)	9195(2)	25(1)
C(26)	8658(2)	4575(2)	8858(2)	34(1)
C(27)	8765(2)	5523(3)	9586(2)	37(1)
C(28)	8051(2)	5480(2)	9926(2)	34(1)
C(29)	7971(2)	4247(2)	10280(2)	33(1)
C(30)	7869(2)	3286(2)	9560(2)	29(1)
C(31)	9426(1)	1585(2)	7805(2)	24(1)
C(32)	9587(2)	2571(2)	7226(2)	29(1)
C(33)	10309(2)	2252(3)	6940(2)	33(1)
C(34)	11088(2)	1984(2)	7770(2)	35(1)
C(35)	10937(2)	1023(3)	8369(2)	33(1)
C(36)	10204(2)	1338(3)	8644(2)	32(1)
Sn(1)	8347(1)	2019(1)	8119(1)	23(1)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	26(1)	26(1)	29(1)	2(1)	10(1)	1(1)
C(2)	26(1)	23(1)	29(1)	-1(1)	12(1)	0(1)
C(3)	23(1)	29(1)	23(1)	2(1)	10(1)	0(1)
C(4)	22(1)	27(1)	22(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
C(5)	23(1)	31(1)	19(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(6)	25(1)	31(1)	22(1)	-4(1)	10(1)	-3(1)
C(7)	26(1)	26(1)	25(1)	0(1)	12(1)	1(1)
C(8)	33(1)	30(1)	30(1)	1(1)	16(1)	0(1)
C(9)	41(1)	31(1)	34(1)	6(1)	19(1)	9(1)
C(10)	33(1)	37(1)	30(1)	7(1)	14(1)	10(1)
C(11)	26(1)	34(1)	23(1)	4(1)	12(1)	5(1)
C(12)	24(1)	42(2)	22(1)	4(1)	7(1)	4(1)
C(13)	23(1)	41(1)	21(1)	-2(1)	9(1)	-3(1)
C(14)	22(1)	32(1)	22(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
C(15)	26(1)	31(1)	25(1)	-4(1)	11(1)	-5(1)
C(16)	28(1)	26(1)	27(1)	-2(1)	14(1)	-2(1)
C(17)	22(1)	28(1)	23(1)	1(1)	10(1)	1(1)
C(18)	24(1)	29(1)	21(1)	1(1)	12(1)	1(1)
C(19)	25(1)	23(1)	23(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
C(20)	27(1)	26(1)	25(1)	0(1)	10(1)	0(1)
C(21)	27(1)	29(1)	28(1)	-4(1)	12(1)	-4(1)
C(22)	34(1)	24(1)	31(1)	0(1)	16(1)	-2(1)
C(23)	34(1)	28(1)	24(1)	5(1)	14(1)	3(1)
C(24)	29(1)	25(1)	25(1)	3(1)	9(1)	2(1)
C(25)	27(1)	26(1)	23(1)	-2(1)	10(1)	1(1)
C(26)	42(1)	28(1)	40(1)	-4(1)	25(1)	-5(1)
C(27)	46(2)	29(1)	46(2)	-8(1)	27(1)	-7(1)
C(28)	43(1)	29(1)	34(1)	-1(1)	20(1)	2(1)
C(29)	45(1)	32(1)	28(1)	1(1)	21(1)	1(1)
C(30)	35(1)	29(1)	27(1)	2(1)	16(1)	-1(1)
C(31)	23(1)	25(1)	27(1)	-1(1)	12(1)	2(1)
C(32)	29(1)	28(1)	32(1)	5(1)	14(1)	1(1)
C(33)	31(1)	37(1)	36(1)	6(1)	16(1)	2(1)
C(34)	27(1)	42(2)	35(2)	-4(1)	13(1)	-2(1)
C(35)	26(1)	43(2)	30(1)	-2(1)	9(1)	6(1)
C(36)	25(1)	43(2)	27(1)	3(1)	8(1)	4(1)
Sn(1)	23(1)	23(1)	23(1)	1(1)	9(1)	1(1)

## 6.4 (CMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>C(O)CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Cl)SnCl<sub>3</sub> (4)

Kristalle der Verbindung in Form farbloser Blöcke wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung von R<sup>2</sup>SnCl<sub>3</sub> (**B**) an feuchter Luft gewonnen. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*.

Summenformel	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> OSn
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	400.71
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.08·0.06·0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	6.8419(4), 11.0148(6), 20.1180(10)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 99.7790(10), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1494.11(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.781
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	2.401
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.622/0.745
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	5.32–54.38
Gemessene Reflexe	20047
Unabhängige Reflexe	3302 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0314)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	2854
Anzahl der verfeinerten Parameter	140 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.032/0.078
GooF (für alle Reflexe)	1.099
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.66/−1.22

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	3566(6)	7085(3)	3539(2)	20(1)
Cl(1)	7385(2)	5135(1)	4348(1)	31(1)
C(2)	5026(8)	8072(5)	3831(3)	55(2)
Cl(2)	7812(1)	5657(1)	2666(1)	26(1)
C(3)	2326(8)	6642(5)	4053(2)	47(1)
Cl(3)	3970(1)	3576(1)	3150(1)	27(1)
C(4)	2252(6)	7514(4)	2898(2)	24(1)
Cl(4)	-74(2)	4951(1)	1134(1)	42(1)
C(5)	2239(5)	6783(3)	2271(2)	18(1)
C(9)	-774(7)	7103(5)	459(2)	38(1)
C(6)	897(5)	7212(4)	1651(2)	22(1)
C(8)	2746(7)	6357(4)	744(2)	35(1)
C(7)	796(6)	6512(4)	994(2)	32(1)
O(1)	3281(4)	5882(2)	2268(1)	24(1)
Sn(1)	5271(1)	5533(1)	3304(1)	17(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(1)	24(2)	17(2)	19(2)	-2(2)	3(2)	2(2)
Cl(1)	34(1)	34(1)	22(1)	5(1)	-4(1)	3(1)
C(2)	39(3)	28(3)	85(4)	-26(3)	-21(3)	3(2)
Cl(2)	25(1)	25(1)	31(1)	-1(1)	14(1)	-4(1)
C(3)	59(3)	56(3)	34(3)	20(2)	29(2)	30(3)
Cl(3)	24(1)	17(1)	40(1)	0(1)	7(1)	-5(1)
C(4)	26(2)	23(2)	22(2)	-1(2)	4(2)	7(2)
Cl(4)	47(1)	39(1)	38(1)	-4(1)	7(1)	-12(1)
C(5)	17(2)	18(2)	19(2)	2(2)	6(1)	-5(2)
C(9)	33(2)	54(3)	26(2)	10(2)	-2(2)	2(2)
C(6)	19(2)	24(2)	23(2)	4(2)	0(2)	1(2)
C(8)	41(3)	35(2)	28(2)	-5(2)	6(2)	3(2)
C(7)	28(2)	38(3)	26(2)	9(2)	-2(2)	-7(2)
O(1)	30(2)	21(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	8(1)
Sn(1)	18(1)	15(1)	17(1)	0(1)	3(1)	-1(1)

6.5  $[(R^2Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2Et_2O$  (**6**·2Et<sub>2</sub>O)

Verbindung **6**·2Et<sub>2</sub>O kristallisierte in Form farbloser Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. Das kokristallisierende Lösungsmittel, welches als Diethylether interpretiert wird, ist stark fehlgeordnet. Aus diesem Grund wurde die Verfeinerung mit den lösungsmittelfreien Reflexdaten unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt.<sup>[153]</sup> Die Position der durch SQUEEZE beschriebenen Lücke ist 0.5,0,1. Das Volumen beträgt 355 Å<sup>3</sup> bei insgesamt 95 entfernten Elektronen.

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>80</sub> O <sub>6</sub> S <sub>10</sub> Sn <sub>6</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1737.82
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.20·0.19·0.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	10.7072(3), 14.4866(5), 21.4405(5)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 99.024(2), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3284.49(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.757
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	2.602
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.622/0.854
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.40–53.44
Gemessene Reflexe	38635
Unabhängige Reflexe	6960 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0859)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	4352
Anzahl der verfeinerten Parameter	262 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.031/0.064
GooF (für alle Reflexe)	0.760
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.61/–0.68

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	5153(5)	1511(4)	3999(2)	49(1)
C(2)	5156(6)	2070(4)	4611(3)	65(2)
C(3)	5600(6)	2078(5)	3477(3)	75(2)
C(4)	5947(5)	645(4)	4142(2)	55(2)
C(5)	5595(5)	-173(4)	3703(2)	52(1)
C(6)	6381(5)	-994(4)	3820(2)	56(1)
C(7)	6028(5)	-1854(5)	3681(2)	61(2)
C(8)	6911(6)	-2640(4)	3903(3)	73(2)
C(9)	4724(7)	-2153(5)	3375(4)	98(2)
C(10)	-387(5)	3109(3)	2651(2)	42(1)
C(11)	-1669(6)	3230(4)	2868(3)	61(2)
C(12)	509(6)	3890(4)	2921(2)	64(2)
C(13)	-521(5)	3086(3)	1935(2)	45(1)
C(14)	-877(5)	2141(3)	1641(2)	42(1)
C(15)	-1269(5)	2127(3)	954(2)	47(1)
C(16)	-942(5)	1482(3)	557(2)	50(1)
C(17)	-158(7)	661(4)	756(2)	78(2)
C(18)	-1291(6)	1611(4)	-149(2)	61(2)
O(1)	4625(3)	-128(3)	3303(2)	52(1)
O(2)	-716(3)	1439(2)	1967(1)	44(1)
S(1)	1713(1)	2082(1)	4053(1)	40(1)
S(2)	2584(1)	-297(1)	4201(1)	39(1)
S(3)	-893(1)	640(1)	3399(1)	37(1)
S(4)	2190(1)	1126(1)	2578(1)	45(1)
S(5)	307(1)	1105(1)	5319(1)	38(1)
Sn(1)	586(1)	368(1)	4356(1)	34(1)
Sn(2)	3249(1)	1025(1)	3653(1)	40(1)
Sn(3)	409(1)	1790(1)	2997(1)	37(1)

6.5  $[(R^2Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2Et_2O$  (**6**·2Et<sub>2</sub>O)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	39(3)	61(3)	46(3)	1(3)	6(2)	-12(3)
C(2)	52(4)	74(4)	67(4)	-8(3)	-2(3)	-15(3)
C(3)	57(4)	89(5)	82(4)	20(4)	19(3)	-24(4)
C(4)	34(3)	83(4)	47(3)	-1(3)	2(2)	-10(3)
C(5)	37(3)	79(4)	43(3)	6(3)	13(3)	0(3)
C(6)	38(3)	70(4)	58(3)	-1(3)	-1(3)	0(3)
C(7)	49(4)	84(5)	49(3)	-14(3)	5(3)	7(3)
C(8)	69(4)	76(4)	71(4)	-9(4)	5(3)	5(4)
C(9)	68(5)	95(5)	118(6)	-31(5)	-28(4)	-1(4)
C(10)	46(3)	42(3)	35(2)	6(2)	3(2)	2(2)
C(11)	68(4)	57(3)	61(3)	9(3)	21(3)	19(3)
C(12)	93(5)	47(3)	48(3)	10(3)	1(3)	-2(3)
C(13)	49(3)	43(3)	45(3)	3(2)	8(2)	2(2)
C(14)	39(3)	51(3)	34(2)	5(2)	4(2)	7(2)
C(15)	52(3)	49(3)	39(3)	8(2)	5(2)	9(2)
C(16)	67(4)	43(3)	39(3)	6(2)	5(3)	2(3)
C(17)	126(6)	64(4)	40(3)	-4(3)	3(3)	29(4)
C(18)	84(5)	61(4)	38(3)	1(3)	7(3)	7(3)
O(1)	34(2)	78(3)	44(2)	2(2)	6(2)	6(2)
O(2)	49(2)	44(2)	37(2)	10(2)	1(2)	-2(2)
S(1)	43(1)	42(1)	35(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
S(2)	36(1)	42(1)	37(1)	2(1)	6(1)	0(1)
S(3)	35(1)	43(1)	34(1)	5(1)	4(1)	-2(1)
S(4)	42(1)	60(1)	33(1)	3(1)	9(1)	2(1)
S(5)	47(1)	36(1)	34(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
Sn(1)	35(1)	38(1)	29(1)	2(1)	6(1)	0(1)
Sn(2)	33(1)	52(1)	35(1)	4(1)	5(1)	-4(1)
Sn(3)	39(1)	40(1)	32(1)	5(1)	5(1)	0(1)

6.6  $[(R^1SnCl_2)_2S]$  (7)

Verbindung **7** kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*.

Summenformel	$C_{12}H_{22}Cl_4O_2SSn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	609.54
Kristallgröße / $mm^3$	0.25·0.24·0.01
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	14.368(6), 13.335(6), 10.741(5)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 90, 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2057.9(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.967
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	3.050
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmission	0.331/0.556
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.16–53.44
Gemessene Reflexe	9505
Unabhängige Reflexe	3848 ( $R_{int} = 0.0366$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3730
Anzahl der verfeinerten Parameter	196 (1 <i>Restraint</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.017/0.039
GooF (für alle Reflexe)	0.998
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	0.68/−0.36
FLACK-Parameter <sup>[274]</sup>	−0.035(15)
CCDC	930896



Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	$U_{eq/iso}$
C(1)	6036(2)	8000(2)	2123(2)	18(1)
C(2)	5188(2)	8503(3)	1540(3)	34(1)
C(3)	6233(3)	6992(3)	1494(3)	33(1)
C(4)	6889(2)	8687(2)	2089(3)	22(1)
C(5)	7397(2)	8864(2)	3287(3)	17(1)
C(6)	8224(2)	9539(2)	3277(3)	22(1)
C(7)	3759(2)	6488(2)	7404(3)	16(1)
C(8)	3000(2)	6022(2)	6595(3)	22(1)
C(9)	3418(2)	6597(3)	8755(3)	23(1)
C(10)	4650(2)	5871(2)	7371(3)	18(1)
C(11)	5497(2)	6416(2)	7855(3)	16(1)
C(12)	6302(2)	5807(2)	8287(3)	24(1)
Cl(1)	4259(1)	6767(1)	3821(1)	28(1)
Cl(2)	6468(1)	6285(1)	4947(1)	24(1)
Cl(3)	2656(1)	8566(1)	5915(1)	22(1)
Cl(4)	4081(1)	9121(1)	8510(1)	18(1)
O(1)	7137(2)	8475(2)	4259(2)	22(1)
O(2)	5515(2)	7333(2)	7873(2)	19(1)
S(1)	5203(1)	8872(1)	5547(1)	19(1)
Sn(1)	5704(1)	7683(1)	4052(1)	14(1)
Sn(2)	4082(1)	8013(1)	6805(1)	13(1)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	23(2)	21(2)	9(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	29(2)	41(2)	31(2)	13(2)	-12(2)	-2(2)
C(3)	55(2)	24(2)	20(2)	-8(1)	13(2)	-3(2)
C(4)	27(2)	28(2)	13(2)	2(1)	4(1)	-6(1)
C(5)	15(1)	17(1)	18(1)	0(1)	5(1)	4(1)
C(6)	17(1)	25(2)	24(2)	1(1)	3(1)	0(1)
C(7)	15(1)	17(2)	16(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(8)	15(1)	24(2)	27(2)	1(1)	0(1)	-4(1)
C(9)	22(2)	27(2)	19(2)	5(1)	9(1)	2(1)
C(10)	16(1)	16(2)	22(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C(11)	14(1)	21(2)	13(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(12)	22(2)	23(2)	27(2)	0(1)	-3(1)	5(1)
Cl(1)	20(1)	31(1)	33(1)	-5(1)	2(1)	-10(1)
Cl(2)	25(1)	26(1)	22(1)	7(1)	5(1)	9(1)
Cl(3)	18(1)	25(1)	23(1)	-2(1)	-7(1)	4(1)
Cl(4)	20(1)	21(1)	13(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
O(1)	18(1)	34(1)	14(1)	5(1)	-3(1)	-5(1)
O(2)	19(1)	18(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
S(1)	24(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	7(1)	-5(1)
Sn(1)	14(1)	18(1)	11(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Sn(2)	12(1)	15(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)

6.7  $[(R^1SnCl)_2S_2]$  (**8**)

Verbindung **8** kristallisierte in Form farbloser Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*.

Summenformel	$C_{12}H_{22}Cl_2O_2S_2Sn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	570.76
Kristallgröße / $mm^3$	0.084·0.071·0.060
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	7.315(2), 13.057(3), 10.338(3)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 98.847(10), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	975.7(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.949
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	3.045
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.664/0.745
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	6.24–54.22
Gemessene Reflexe	6255
Unabhängige Reflexe	2140 ( $R_{int} = 0.0825$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1432
Anzahl der verfeinerten Parameter	271 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.039/0.071
GooF (für alle Reflexe)	0.980
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.76/−0.97
CCDC	930895

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	$U_{eq/iso}$
C(1)	6943(7)	2568(4)	5368(5)	13(1)
C(2)	6148(8)	2308(4)	3947(6)	22(1)
C(3)	9021(7)	2790(4)	5489(6)	20(1)
C(4)	6543(7)	1727(4)	6303(6)	19(1)
C(5)	4551(8)	1694(4)	6500(6)	18(1)
C(6)	3736(8)	685(4)	6807(6)	24(2)
O(1)	3620(5)	2480(3)	6409(4)	20(1)
S(1)	2672(2)	4611(1)	4849(2)	18(1)
Cl(1)	6092(2)	4168(1)	8183(1)	24(1)
Sn(1)	5560(1)	3945(1)	5873(1)	14(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	10(3)	14(3)	17(3)	3(2)	4(2)	3(2)
C(2)	27(3)	19(3)	22(4)	-10(3)	6(3)	-5(3)
C(3)	14(3)	19(3)	26(4)	0(3)	2(3)	5(3)
C(4)	21(3)	14(3)	22(4)	4(3)	5(3)	2(3)
C(5)	23(3)	16(3)	13(3)	2(2)	-1(3)	-2(3)
C(6)	33(3)	10(3)	30(4)	1(3)	7(3)	-7(3)
O(1)	20(2)	14(2)	26(3)	2(2)	7(2)	-1(2)
S(1)	12(1)	14(1)	28(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
Cl(1)	32(1)	23(1)	17(1)	-2(1)	3(1)	-5(1)
Sn(1)	13(1)	11(1)	17(1)	1(1)	3(1)	0(1)

6.8  $[(R^1SnCl_2)_2Se]$  (**9**)

Verbindung **9** kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	$C_{12}H_{22}Cl_4O_2SeSn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	656.44
Kristallgröße / $mm^3$	0.11·0.06·0.03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	14.3741(6), 13.4023(8), 10.8570(4)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 90, 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2091.56(17)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	2.085
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	4.639
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.677/0.861
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.04–53.56
Gemessene Reflexe	19669
Unabhängige Reflexe	4376 ( $R_{int} = 0.1081$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	4262
Anzahl der verfeinerten Parameter	196 (1 <i>Restraint</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.042/0.104
GooF (für alle Reflexe)	1.046
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	3.02/–1.75
FLACK-Parameter <sup>[274]</sup>	0.016(15)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	6078(5)	2030(5)	3400(6)	16(1)
C(2)	5230(6)	1592(8)	2750(8)	37(2)
C(3)	6347(7)	3023(5)	2810(7)	31(2)
C(4)	6890(5)	1303(5)	3391(6)	21(1)
C(5)	7416(4)	1172(4)	4576(6)	15(1)
C(6)	8231(5)	476(5)	4600(7)	19(1)
C(7)	3742(5)	3521(4)	8676(6)	14(1)
C(8)	2999(5)	3983(5)	7851(7)	20(1)
C(9)	3389(5)	3423(5)	10007(6)	21(1)
C(10)	4637(5)	4128(5)	8642(7)	17(1)
C(11)	5478(5)	3567(5)	9158(6)	16(1)
C(12)	6281(5)	4185(5)	9581(7)	21(1)
Cl(1)	4259(1)	3238(1)	5046(2)	27(1)
Cl(2)	6439(1)	3754(1)	6204(2)	23(1)
Cl(3)	2614(1)	1451(1)	7256(2)	21(1)
Cl(4)	4050(1)	903(1)	9815(2)	16(1)
O(1)	7169(3)	1596(4)	5532(4)	20(1)
O(2)	5490(4)	2669(4)	9174(5)	18(1)
Se(1)	5208(1)	1059(1)	6810(1)	18(1)
Sn(1)	5708(1)	2351(1)	5300(1)	12(1)
Sn(2)	4052(1)	1992(1)	8110(1)	11(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	20(3)	21(3)	8(3)	2(2)	2(2)	0(2)
C(2)	22(4)	60(5)	28(5)	-26(4)	-5(3)	0(4)
C(3)	55(6)	22(3)	15(4)	6(2)	18(4)	1(3)
C(4)	21(3)	33(3)	8(3)	0(2)	7(2)	9(3)
C(5)	8(3)	19(3)	18(4)	-2(2)	8(2)	0(2)
C(6)	12(3)	18(3)	26(4)	1(3)	5(3)	3(2)
C(7)	9(3)	15(3)	19(3)	-4(2)	5(2)	0(2)
C(8)	11(3)	26(3)	22(4)	1(2)	-2(3)	0(2)
C(9)	13(3)	31(3)	19(4)	-4(3)	9(2)	-1(3)
C(10)	9(3)	20(3)	22(3)	-1(2)	4(3)	0(2)
C(11)	9(3)	24(3)	15(3)	-3(2)	0(2)	-2(3)
C(12)	18(3)	23(3)	23(4)	-3(3)	-5(3)	-7(3)
Cl(1)	15(1)	33(1)	33(1)	4(1)	1(1)	10(1)
Cl(2)	19(1)	27(1)	21(1)	-6(1)	7(1)	-7(1)
Cl(3)	13(1)	26(1)	24(1)	1(1)	-6(1)	-4(1)
Cl(4)	15(1)	21(1)	12(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	11(2)	38(3)	11(3)	-7(2)	-3(2)	10(2)
O(2)	10(2)	24(2)	20(3)	5(2)	0(2)	2(2)
Se(1)	21(1)	17(1)	16(1)	2(1)	8(1)	4(1)
Sn(1)	8(1)	19(1)	10(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Sn(2)	7(1)	16(1)	10(1)	0(1)	0(1)	0(1)

## 6.9 [(R<sup>1</sup>SnCl)<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>] (10)

Verbindung **10** kristallisierte in Form farbloser Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. Der Datensatz enthält zwei Domänen eines nicht-meroeedriscen Zwillings. Für die Strukturverfeinerung wurde nur die stärkere Domäne berücksichtigt (die Daten der zweiten Domäne sind sehr schwach), sodass eine geringere Vollständigkeit des Datensatzes resultiert. Das Ergebnis dieses Vorgehens liefert allerdings bessere Ergebnisse in Bezug auf den  $wR_2$ -Parameter und die Standardabweichungen der Bindungen, als die Zwillingsverfeinerung beider Domänen mit einer HKLF5-Verfeinerung.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> SeSn <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	664.50
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.16·0.08·0.08
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	8.1131(5), 11.7426(9), 10.8968(7)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 105.290(5), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1001.38(12)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.204
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	6.394
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.229/0.4952
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	5.20–53.60
Gemessene Reflexe	2873
Unabhängige Reflexe	1559 ( $R_{int} = 0.0527$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1394
Anzahl der verfeinerten Parameter	94 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.052/0.126
GooF (für alle Reflexe)	1.041
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.61/–1.99



6.9  $[(R^1SnCl)_2Se_2]$  (**10**)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	985(9)	7103(5)	2948(7)	18(1)
C(2)	-683(9)	7762(6)	2516(7)	24(1)
C(3)	2230(10)	7680(6)	4079(7)	24(2)
C(4)	1810(9)	6921(5)	1859(7)	22(1)
C(5)	3121(9)	5989(6)	2086(6)	20(1)
C(6)	4476(10)	6056(7)	1374(8)	30(2)
O(1)	3067(6)	5199(4)	2810(5)	22(1)
Cl(1)	-839(3)	4335(2)	1759(2)	29(1)
Se(1)	2150(1)	4275(1)	5426(1)	21(1)
Sn(1)	420(1)	5432(1)	3611(1)	17(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(1)	21(3)	12(3)	20(3)	3(2)	5(3)	1(2)
C(2)	28(3)	22(3)	20(3)	4(3)	3(3)	6(3)
C(3)	29(4)	15(3)	25(4)	-3(3)	4(3)	-3(2)
C(4)	25(3)	19(3)	23(4)	4(2)	6(3)	0(2)
C(5)	28(3)	18(3)	13(3)	-2(2)	6(2)	-2(2)
C(6)	34(4)	29(4)	29(4)	9(3)	14(3)	3(3)
O(1)	30(3)	17(2)	20(2)	3(2)	12(2)	1(2)
Cl(1)	29(1)	34(1)	24(1)	-10(1)	7(1)	-9(1)
Se(1)	24(1)	20(1)	20(1)	4(1)	8(1)	4(1)
Sn(1)	22(1)	12(1)	16(1)	1(1)	6(1)	-1(1)

6.10 [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Cl] (11)

Verbindung **11** kristallisierte in Form farbloser Nadeln. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*.

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> ClO <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1004.80
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.08·0.08·0.02
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	10.9022(12), 12.7445(14), 21.762(2)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 101.647(4), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2961.4(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.254
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	7.533
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.596/1.000
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.98–54.30
Gemessene Reflexe	19854
Unabhängige Reflexe	6527 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0539)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	5289
Anzahl der verfeinerten Parameter	262 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.035/0.080
GooF (für alle Reflexe)	1.031
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.30/−1.19

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	$U_{eq/iso}$
C(1)	12619(5)	1768(4)	1360(2)	23(1)
C(2)	12287(6)	676(4)	1542(3)	32(1)
C(3)	13783(5)	2156(5)	1821(3)	33(1)
C(4)	12832(5)	1794(4)	683(2)	24(1)
C(5)	12945(5)	2875(4)	424(2)	22(1)
C(6)	13356(6)	2984(5)	-196(3)	36(2)
C(7)	7772(5)	-368(4)	1821(2)	22(1)
C(8)	8832(7)	-1102(5)	1737(4)	43(2)
C(9)	6555(6)	-681(5)	1393(3)	38(2)
C(10)	7629(6)	-346(4)	2491(3)	32(1)
C(11)	6988(5)	611(5)	2680(2)	25(1)
C(12)	6341(7)	517(5)	3229(3)	46(2)
C(13)	7583(5)	2586(4)	-796(2)	19(1)
C(14)	8725(6)	2187(5)	-1026(2)	27(1)
C(15)	6477(5)	1830(4)	-969(2)	26(1)
C(16)	7203(5)	3686(4)	-1050(2)	25(1)
C(17)	6301(5)	4214(4)	-709(2)	21(1)
C(18)	5213(6)	4791(5)	-1087(3)	32(1)
Cl(1)	12062(1)	4245(1)	2093(1)	30(1)
O(1)	12678(4)	3652(3)	703(2)	26(1)
O(2)	7025(4)	1441(3)	2409(2)	26(1)
O(3)	6444(4)	4135(3)	-135(2)	25(1)
Se(1)	9891(1)	2233(1)	2270(1)	19(1)
Se(2)	9771(1)	3994(1)	586(1)	18(1)
Se(3)	9231(1)	945(1)	562(1)	22(1)
Se(4)	6538(1)	2447(1)	968(1)	20(1)
Sn(1)	11079(1)	2858(1)	1428(1)	15(1)
Sn(2)	8225(1)	1212(1)	1537(1)	15(1)
Sn(3)	8051(1)	2673(1)	225(1)	15(1)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	14(3)	31(3)	25(3)	7(2)	7(2)	6(2)
C(2)	22(3)	28(3)	47(4)	16(3)	10(3)	15(2)
C(3)	14(3)	59(4)	24(3)	7(3)	-1(2)	2(3)
C(4)	18(3)	32(3)	26(3)	-5(2)	9(2)	2(2)
C(5)	5(2)	39(3)	20(3)	3(2)	-2(2)	-4(2)
C(6)	31(4)	58(4)	23(3)	4(3)	12(3)	-4(3)
C(7)	16(3)	19(3)	29(3)	2(2)	5(2)	-4(2)
C(8)	44(4)	21(3)	68(5)	11(3)	24(4)	6(3)
C(9)	36(4)	34(3)	42(4)	-7(3)	3(3)	-19(3)
C(10)	34(4)	26(3)	33(3)	11(3)	2(3)	-12(3)
C(11)	21(3)	37(3)	17(3)	2(2)	0(2)	-13(2)
C(12)	59(5)	49(4)	40(4)	0(3)	33(3)	-17(4)
C(13)	20(3)	22(3)	12(2)	1(2)	-2(2)	-4(2)
C(14)	30(3)	41(3)	13(2)	-4(2)	13(2)	3(3)
C(15)	27(3)	30(3)	21(3)	-4(2)	1(2)	-6(2)
C(16)	26(3)	29(3)	17(3)	5(2)	1(2)	0(2)
C(17)	18(3)	19(3)	23(3)	6(2)	2(2)	-3(2)
C(18)	24(3)	30(3)	40(3)	10(3)	0(3)	4(3)
Cl(1)	38(1)	29(1)	21(1)	-7(1)	2(1)	-14(1)
O(1)	22(2)	30(2)	26(2)	3(2)	8(2)	-3(2)
O(2)	27(2)	27(2)	26(2)	4(2)	12(2)	-2(2)
O(3)	27(2)	26(2)	22(2)	5(2)	7(2)	10(2)
Se(1)	20(1)	24(1)	12(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
Se(2)	20(1)	16(1)	16(1)	3(1)	2(1)	0(1)
Se(3)	25(1)	21(1)	20(1)	1(1)	10(1)	9(1)
Se(4)	15(1)	26(1)	21(1)	7(1)	7(1)	6(1)
Sn(1)	14(1)	15(1)	14(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
Sn(2)	14(1)	15(1)	16(1)	2(1)	4(1)	0(1)
Sn(3)	14(1)	20(1)	12(1)	0(1)	2(1)	2(1)

6.11 [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>][SnCl<sub>3</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**12**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **12**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*. Teile von zwei organischen Liganden und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde jeweils in zwei Lagen modelliert (C7A–C10A/C7B–C10B mit Besetzungsfaktoren von 0.670(9)/0.330(9); C13A–C16A/C13B–C16B mit Besetzungsfaktoren von 0.533(10)/0.467(10); C19A, Cl4A, Cl5A/ C19B, Cl4B, Cl5B mit Besetzungsfaktoren von 0.753(5)/0.247(5)). Es wurde der *Constraint* EADP in fehlgeordneten Teilen verwendet sowie der *Restraint* SAME für CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1279.32
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.25·0.10·0.08
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	10.7828(6), 13.4271(8), 14.3109(8)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	114.692(2), 91.175(2), 98.688(2)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1852.83(18)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.293
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	6.974
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.515/0.746
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.66–51.00
Gemessene Reflexe	36134
Unabhängige Reflexe	6890 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0853)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	5070
Anzahl der verfeinerten Parameter	317 (3 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.055/0.100
GooF (für alle Reflexe)	1.010
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.45/–1.15
CCDC	921757

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	-1971(8)	728(7)	2687(6)	18(2)
C(2)	-2457(8)	53(7)	1540(6)	23(2)
C(3)	-1745(8)	1965(8)	2948(7)	29(2)
C(4)	-2867(8)	473(8)	3395(7)	23(2)
C(5)	-2288(7)	542(7)	4377(7)	20(2)
C(6)	-3137(9)	540(9)	5188(8)	38(3)
C(7A)	1480(30)	-2810(30)	-20(20)	33(2)
C(8A)	226(14)	-2739(12)	-501(11)	33(2)
C(9A)	2600(16)	-2570(13)	-596(11)	33(2)
C(10A)	1467(15)	-3849(12)	124(11)	33(2)
C(7B)	1610(60)	-2860(60)	90(50)	33(2)
C(8B)	330(30)	-3580(20)	-120(20)	33(2)
C(9B)	1850(30)	-2540(30)	-790(20)	33(2)
C(10B)	2620(30)	-3620(30)	130(20)	33(2)
C(11)	2523(12)	-3753(9)	978(9)	48(3)
C(12)	3029(13)	-4768(10)	875(11)	66(4)
C(13A)	3560(30)	2750(20)	2130(20)	37(2)
C(14A)	2716(18)	3653(16)	2593(15)	37(2)
C(15A)	3479(19)	2283(16)	984(15)	37(2)
C(16A)	4930(20)	3309(18)	2603(17)	37(2)
C(13B)	3590(40)	2490(30)	1880(30)	37(2)
C(14B)	2490(20)	2648(19)	1266(18)	37(2)
C(15B)	4470(20)	1803(18)	1027(17)	37(2)
C(16B)	4330(20)	3520(20)	2683(19)	37(2)
C(17)	5134(9)	3386(8)	3590(8)	32(2)
C(18)	6204(10)	4262(9)	4253(9)	46(3)
O(1)	-1138(6)	541(6)	4478(5)	39(2)
O(2)	2654(8)	-2884(7)	1766(7)	63(2)
O(3)	4683(7)	2601(7)	3775(7)	61(2)
Cl(1)	5972(3)	7198(3)	1410(2)	48(1)
Cl(2)	7310(3)	5506(2)	2421(3)	56(1)
Cl(3)	4800(3)	6890(3)	3639(2)	55(1)
Se(1)	161(1)	-1561(1)	2777(1)	23(1)
Se(2)	1606(1)	1912(1)	4149(1)	28(1)
Se(3)	927(1)	162(1)	1267(1)	24(1)
Se(4)	3948(1)	-248(1)	2301(1)	24(1)
Sn(1)	-156(1)	360(1)	3007(1)	21(1)
Sn(2)	1834(1)	-1498(1)	1564(1)	23(1)
Sn(3)	2923(1)	1431(1)	2623(1)	26(1)
Sn(4)	6888(1)	7394(1)	3074(1)	32(1)
C(19A)	133(14)	6014(13)	3924(16)	56(1)
Cl(4A)	1735(6)	6509(5)	3956(4)	56(1)
Cl(5A)	-197(4)	4556(3)	3562(3)	56(1)

6.11  $[(R^1Sn)_3Se_4][SnCl_3] \cdot CH_2Cl_2$  (**12**· $CH_2Cl_2$ )

C(19B)	200(30)	5640(30)	3940(50)	56(1)
Cl(4B)	1505(19)	6410(17)	3686(14)	56(1)
Cl(5B)	719(13)	4370(10)	3765(10)	56(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	14(4)	21(5)	16(5)	4(4)	-3(4)	3(4)
C(2)	25(5)	21(5)	21(5)	9(4)	-1(4)	3(4)
C(3)	17(5)	39(6)	32(6)	15(5)	1(4)	14(4)
C(4)	18(5)	29(5)	22(5)	10(4)	4(4)	11(4)
C(5)	7(4)	26(5)	29(5)	14(4)	4(4)	2(4)
C(6)	26(6)	50(7)	31(6)	14(5)	8(5)	-6(5)
C(7A)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(8A)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(9A)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(10A)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(7B)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(8B)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(9B)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(10B)	42(5)	31(4)	20(4)	5(3)	-5(3)	5(4)
C(11)	70(8)	27(7)	51(8)	20(6)	32(7)	10(6)
C(12)	74(10)	43(8)	88(11)	33(8)	23(8)	13(7)
C(13A)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(14A)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(15A)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(16A)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(13B)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(14B)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(15B)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(16B)	39(4)	34(5)	46(5)	26(4)	-5(4)	2(4)
C(17)	38(6)	23(6)	42(6)	19(5)	25(5)	9(5)
C(18)	50(7)	29(6)	51(7)	11(6)	15(6)	1(5)
O(1)	26(4)	61(5)	33(4)	23(4)	7(3)	10(3)
O(2)	65(6)	51(6)	69(6)	19(5)	-21(5)	18(5)
O(3)	39(5)	65(6)	95(7)	55(6)	-13(4)	-5(4)
Cl(1)	45(2)	63(2)	49(2)	37(2)	4(1)	2(1)
Cl(2)	67(2)	35(2)	73(2)	23(2)	28(2)	22(2)
Cl(3)	37(2)	80(2)	60(2)	39(2)	23(1)	12(2)
Se(1)	17(1)	30(1)	26(1)	16(1)	1(1)	1(1)
Se(2)	19(1)	34(1)	22(1)	6(1)	-2(1)	2(1)
Se(3)	18(1)	42(1)	19(1)	18(1)	3(1)	12(1)
Se(4)	14(1)	34(1)	30(1)	17(1)	-1(1)	7(1)
Sn(1)	12(1)	31(1)	21(1)	12(1)	0(1)	4(1)

## 6 Kristallographische Daten

Sn(2)	18(1)	32(1)	17(1)	9(1)	0(1)	5(1)
Sn(3)	17(1)	38(1)	38(1)	28(1)	8(1)	9(1)
Sn(4)	28(1)	29(1)	37(1)	13(1)	7(1)	2(1)
C(19A)	55(2)	41(2)	61(2)	16(2)	11(2)	-5(1)
Cl(4A)	55(2)	41(2)	61(2)	16(2)	11(2)	-5(1)
Cl(5A)	55(2)	41(2)	61(2)	16(2)	11(2)	-5(1)
C(19B)	55(2)	41(2)	61(2)	16(2)	11(2)	-5(1)
Cl(4B)	55(2)	41(2)	61(2)	16(2)	11(2)	-5(1)
Cl(5B)	55(2)	41(2)	61(2)	16(2)	11(2)	-5(1)

---



6.12 [(R<sup>1</sup>SnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Te] (**13**)

Verbindung **13** kristallisierte in Form gelber Nadeln. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. Im Verlauf der Messung zersetzten sich die Kristalle und zeigten zunehmend diffuse Röntgenbeugung. Daraufhin wurden einige *Frames* von der Strukturbestimmung ausgeschlossen, was zu leicht verminderter Vollständigkeit des Datensatzes führt.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Te
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	705.08
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.45·0.13·0.12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	10.1476(7), 10.6472(6), 11.1163(7)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	77.251(5), 66.784(5), 85.427(5)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1076.54(12)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.175
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	4.145
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.284/0.613
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.36–53.52
Gemessene Reflexe	4757
Unabhängige Reflexe	3400 ( $R_{int} = 0.0978$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3147
Anzahl der verfeinerten Parameter	196 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.044/0.118
GooF (für alle Reflexe)	1.083
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.85/–1.57
CCDC	1059623

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	6817(6)	4419(5)	-2805(5)	16(1)
C(2)	8277(7)	4784(5)	-3945(6)	24(1)
C(3)	6306(7)	5432(5)	-1941(6)	23(1)
C(4)	5698(6)	4197(5)	-3344(5)	19(1)
C(5)	4485(7)	3309(5)	-2420(5)	20(1)
C(6)	3201(7)	3299(6)	-2747(6)	27(1)
C(7)	9554(6)	1753(5)	2106(5)	19(1)
C(8)	10078(9)	3036(6)	2177(7)	36(2)
C(9)	10609(8)	1191(7)	952(6)	33(1)
C(10)	9210(6)	784(5)	3443(5)	19(1)
C(11)	8142(7)	-251(5)	3766(5)	20(1)
C(12)	8042(7)	-1382(6)	4846(6)	26(1)
O(1)	4565(5)	2576(4)	-1430(4)	23(1)
O(2)	7334(5)	-135(4)	3169(4)	23(1)
Cl(1)	9534(2)	2550(1)	-1910(2)	27(1)
Cl(2)	7354(2)	1134(1)	-3068(1)	23(1)
Cl(3)	7689(2)	4308(1)	714(1)	25(1)
Cl(4)	5889(2)	2473(1)	4010(1)	24(1)
Sn(1)	7036(1)	2557(1)	-1594(1)	15(1)
Sn(2)	7496(1)	2091(1)	1886(1)	16(1)
Te(1)	5842(1)	1102(1)	904(1)	20(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	12(3)	16(2)	17(2)	-4(2)	-3(2)	3(2)
C(2)	20(3)	20(2)	24(3)	-1(2)	0(2)	-4(2)
C(3)	25(3)	19(2)	26(3)	-9(2)	-10(3)	0(2)
C(4)	20(3)	18(2)	20(2)	-2(2)	-9(2)	-2(2)
C(5)	20(3)	18(2)	23(3)	-8(2)	-5(2)	0(2)
C(6)	23(3)	30(3)	32(3)	-11(2)	-14(3)	0(2)
C(7)	16(3)	18(2)	21(2)	-5(2)	-5(2)	2(2)
C(8)	43(4)	28(3)	48(4)	3(3)	-32(4)	-17(3)
C(9)	22(3)	50(4)	25(3)	-8(3)	-9(3)	13(3)
C(10)	20(3)	19(2)	19(2)	-5(2)	-8(2)	1(2)
C(11)	27(3)	18(2)	17(2)	-7(2)	-8(2)	1(2)
C(12)	31(4)	25(3)	22(3)	-4(2)	-11(3)	0(2)
O(1)	14(2)	26(2)	24(2)	-1(2)	-6(2)	-3(2)
O(2)	24(2)	20(2)	26(2)	-4(2)	-11(2)	-3(2)
Cl(1)	17(1)	34(1)	32(1)	-10(1)	-10(1)	3(1)
Cl(2)	30(1)	21(1)	23(1)	-10(1)	-11(1)	2(1)
Cl(3)	28(1)	16(1)	28(1)	-1(1)	-11(1)	0(1)
Cl(4)	25(1)	30(1)	20(1)	-11(1)	-7(1)	5(1)
Sn(1)	15(1)	14(1)	16(1)	-5(1)	-5(1)	1(1)
Sn(2)	16(1)	15(1)	17(1)	-6(1)	-6(1)	1(1)
Te(1)	23(1)	20(1)	18(1)	-3(1)	-8(1)	-6(1)

## 6.13 [(R<sup>1</sup>SnCl)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>] (14)

Verbindung **14** kristallisierte in Form orangefarbener Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	761.82
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.12·0.12·0.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	8.0853(8), 12.0453(10), 11.1735(10)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 104.811(7), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1052.03(17)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.405
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	5.344
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.394/0.405
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.60–53.54
Gemessene Reflexe	5871
Unabhängige Reflexe	2207 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1529)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	2099
Anzahl der verfeinerten Parameter	94 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.039/0.098
GooF (für alle Reflexe)	1.147
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.58/−1.86
CCDC	1059624

6.13  $[(R^1SnCl)_2Te_2]$  (**14**)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	$U_{eq/iso}$
C(1)	946(7)	2987(5)	2847(5)	24(1)
C(2)	-716(8)	2328(5)	2423(5)	32(1)
C(3)	2172(8)	2408(5)	3935(5)	34(1)
C(4)	1761(7)	3167(5)	1779(5)	30(1)
C(5)	3082(7)	4074(5)	1983(5)	26(1)
C(6)	4418(8)	4018(7)	1284(5)	35(1)
O(1)	3016(5)	4843(4)	2690(4)	27(1)
Cl(1)	-857(2)	5714(1)	1749(1)	34(1)
Sn(1)	357(1)	4599(1)	3523(1)	19(1)
Te(1)	2413(1)	5705(1)	5448(1)	23(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	26(3)	24(3)	24(2)	-4(2)	8(2)	2(2)
C(2)	35(3)	29(3)	31(3)	-11(2)	8(2)	-9(3)
C(3)	38(3)	30(3)	32(3)	-2(2)	7(3)	7(3)
C(4)	29(3)	38(3)	26(3)	-9(2)	12(2)	-2(3)
C(5)	26(3)	35(3)	16(2)	0(2)	5(2)	5(2)
C(6)	32(3)	51(4)	25(3)	-8(3)	13(2)	-6(3)
O(1)	30(2)	29(2)	26(2)	0(2)	12(2)	2(2)
Cl(1)	30(1)	49(1)	26(1)	13(1)	11(1)	11(1)
Sn(1)	23(1)	21(1)	16(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
Te(1)	23(1)	29(1)	19(1)	-3(1)	8(1)	-5(1)

6.14 [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>] (16)

Verbindung **16** kristallisierte in Form roter Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Te <sub>6</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1639.95
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.07·0.07·0.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	11.8919(4), 13.2562(6), 13.2290(4)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 92.284(3), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2083.78(13)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.609
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	6.511
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.606/0.714
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.36–53.42
Gemessene Reflexe	29232
Unabhängige Reflexe	4416 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0988)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	3429
Anzahl der verfeinerten Parameter	178 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.041/0.086
GooF (für alle Reflexe)	0.995
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.15/−0.86
CCDC	1059625

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	$U_{eq/iso}$
C(1)	8053(6)	3032(5)	1823(6)	30(2)
C(2)	8448(7)	2346(6)	978(6)	38(2)
C(3)	7465(8)	2419(6)	2621(6)	37(2)
C(4)	9022(7)	3623(6)	2286(6)	34(2)
C(5)	8699(7)	4507(5)	2927(5)	31(2)
C(6)	9499(7)	4840(6)	3760(6)	38(2)
C(7)	2812(7)	2673(6)	2082(5)	33(2)
C(8)	3633(9)	1904(7)	2563(7)	47(2)
C(9)	2403(8)	3397(7)	2876(6)	44(2)
C(10)	1822(7)	2145(6)	1533(6)	39(2)
C(11)	2094(7)	1592(6)	588(6)	37(2)
C(12)	1266(9)	818(8)	179(7)	54(2)
O(1)	7806(5)	4937(4)	2759(4)	38(1)
O(2)	2920(5)	1808(5)	115(4)	43(1)
Sn(1)	6802(1)	4091(1)	1153(1)	27(1)
Sn(2)	3739(1)	3585(1)	999(1)	27(1)
Te(1)	5075(1)	4826(1)	2240(1)	30(1)
Te(2)	5447(1)	2848(1)	-88(1)	29(1)
Te(3)	8004(1)	5411(1)	4(1)	31(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	25(4)	28(3)	36(4)	3(3)	-10(3)	2(3)
C(2)	39(4)	37(4)	39(4)	-8(3)	-7(3)	11(3)
C(3)	51(5)	27(4)	32(4)	5(3)	-1(3)	1(3)
C(4)	29(4)	35(4)	38(4)	4(3)	-9(3)	6(3)
C(5)	33(4)	28(4)	32(4)	5(3)	3(3)	0(3)
C(6)	34(4)	35(4)	44(4)	-3(3)	-6(3)	0(3)
C(7)	34(4)	34(4)	31(4)	2(3)	5(3)	-11(3)
C(8)	58(6)	41(5)	42(4)	13(4)	-5(4)	-5(4)
C(9)	40(5)	55(5)	38(4)	-6(4)	18(4)	-18(4)
C(10)	35(4)	39(4)	42(4)	1(4)	3(3)	-14(3)
C(11)	40(4)	32(4)	38(4)	10(3)	0(3)	-10(3)
C(12)	66(7)	56(6)	42(5)	-8(4)	8(4)	-23(5)
O(1)	40(3)	31(3)	42(3)	-3(2)	-3(2)	5(2)
O(2)	37(3)	47(3)	44(3)	-7(3)	4(3)	-6(3)
Sn(1)	26(1)	26(1)	29(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Sn(2)	27(1)	28(1)	28(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
Te(1)	29(1)	31(1)	31(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
Te(2)	27(1)	30(1)	30(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
Te(3)	25(1)	32(1)	35(1)	3(1)	1(1)	-1(1)

## 6.15 $[(R^4Sn)_3Se_4Cl] \cdot 2CH_2Cl_2$ ( $17 \cdot 2CH_2Cl_2$ )

Verbindung  $17 \cdot 2CH_2Cl_2$  kristallisierte in Form farbloser Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*. N-H-Protonen an N2 und N6 wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und mit dem Restraint DFIX 0.88 am jeweiligen N-Atom mit  $n = 1.5$  verfeinert. C12 und N4 sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Positionen mit Besetzungsfaktoren von 0.629(8)/0.371(8) modelliert. Zusätzlich ist ein kokristallisierendes Lösungsmittelmolekül C20, Cl4, Cl5 fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Lagen mit Besetzungsfaktoren von 0.65(3)/0.35(3) modelliert. Innerhalb der fehlgeordneten Teile wurden die *Restraints* SIMU, DELU und SADI verwendet.

Summenformel	$C_{20}H_{45}Cl_5N_6Se_4Sn_3$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1218.76
Kristallgröße / $mm^3$	0.20·0.20·0.20
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	12.4797(16), 13.4919(15), 13.7615(16)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	66.988(4), 64.672(4), 87.030(4)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1909.0(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	2.117
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$ / $mm^{-1}$	6.132
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.346/0.745
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.48–54.36
Gemessene Reflexe	26094
Unabhängige Reflexe	8420 ( $R_{int} = 0.0580$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6267
Anzahl der verfeinerten Parameter	381 (40 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.039/0.090
GooF (für alle Reflexe)	1.017
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	1.68/–1.97



6.15  $[(R^4Sn)_3Se_4Cl]\cdot 2CH_2Cl_2$  (**17**· $2CH_2Cl_2$ )

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	7488(6)	2527(6)	5362(6)	39(2)
C(2)	8059(6)	2153(8)	6200(7)	62(3)
C(3)	7444(6)	3759(6)	4953(7)	44(2)
C(4)	8193(6)	2272(6)	4280(6)	40(2)
C(5)	7508(5)	2253(5)	3609(5)	29(1)
C(6)	8181(5)	2421(5)	2346(5)	32(1)
C(7)	1942(5)	2752(6)	5403(5)	32(1)
C(8)	2955(6)	3496(6)	4254(5)	47(2)
C(9)	944(5)	3391(5)	5868(6)	35(2)
C(10)	1484(6)	1833(7)	5249(7)	48(2)
C(11)	795(6)	862(7)	6370(9)	60(3)
C(12A)	156(9)	138(8)	6119(9)	32(1)
C(12B)	-121(15)	-239(13)	6896(16)	32(1)
C(13)	3835(5)	4113(5)	8645(5)	26(1)
C(14)	5109(6)	4246(6)	8508(6)	41(2)
C(15)	3628(6)	5087(5)	7749(5)	31(1)
C(16)	2918(6)	3907(5)	9906(5)	34(2)
C(17)	2751(6)	2761(5)	10822(5)	36(2)
C(18)	2322(7)	2599(6)	12081(5)	49(2)
C(19)	-655(7)	4072(6)	8485(7)	51(2)
H(1)	6020	1740	3120	41
H(2)	5010	870	1180	41
H(5)	3280(60)	600(60)	10840(60)	80
H(6)	2960(70)	830(70)	11800(60)	80
N(1)	6373(4)	2046(4)	4190(4)	24(1)
N(2)	5663(4)	2014(4)	3642(4)	27(1)
N(3)	906(5)	753(5)	7272(6)	54(2)
N(4A)	222(8)	-127(7)	8220(8)	32(1)
N(4B)	614(14)	-318(12)	8570(13)	32(1)
N(5)	2983(5)	2012(4)	10457(4)	41(2)
N(6)	2751(8)	916(5)	11248(5)	62(2)
Se(1)	3838(1)	495(1)	6573(1)	31(1)
Se(2)	5061(1)	1257(1)	8464(1)	37(1)
Se(3)	4428(1)	3399(1)	6051(1)	19(1)
Se(4)	1547(1)	1988(1)	8785(1)	29(1)
Sn(1)	5681(1)	1636(1)	6223(1)	25(1)
Sn(2)	2577(1)	1983(1)	6740(1)	24(1)
Sn(3)	3642(1)	2636(1)	8402(1)	25(1)
Cl(1)	6568(2)	-175(2)	6446(2)	54(1)
Cl(2)	18(2)	4975(2)	8724(3)	92(1)
Cl(3)	-1277(2)	4697(2)	7515(2)	71(1)

## 6 Kristallographische Daten

C(20A)	6396(15)	1529(15)	438(17)	42(3)
Cl(4A)	6219(9)	2684(6)	766(6)	41(2)
Cl(5A)	7906(6)	1425(6)	-341(13)	79(2)
C(20B)	6710(30)	1280(30)	190(40)	57(7)
Cl(4B)	6436(13)	2370(20)	641(12)	66(4)
Cl(5B)	8194(19)	1334(11)	-734(15)	53(4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	37(4)	62(5)	52(4)	-47(4)	-30(3)	33(3)
C(2)	42(4)	129(8)	64(5)	-75(6)	-38(4)	47(5)
C(3)	31(4)	61(5)	59(5)	-44(4)	-18(3)	12(3)
C(4)	34(4)	60(5)	42(4)	-37(4)	-19(3)	28(3)
C(5)	37(4)	28(3)	30(3)	-19(3)	-16(3)	19(3)
C(6)	33(3)	37(3)	28(3)	-20(3)	-10(3)	10(3)
C(7)	19(3)	58(4)	24(3)	-20(3)	-12(3)	10(3)
C(8)	37(4)	81(5)	21(3)	-13(3)	-19(3)	21(4)
C(9)	25(3)	51(4)	36(4)	-21(3)	-15(3)	8(3)
C(10)	27(4)	90(6)	63(5)	-59(5)	-27(4)	25(4)
C(11)	19(3)	82(6)	114(8)	-88(6)	-19(4)	23(4)
C(12A)	29(3)	28(3)	31(3)	-12(3)	-6(3)	1(2)
N(4A)	29(3)	28(3)	31(3)	-12(3)	-6(3)	1(2)
C(12B)	29(3)	28(3)	31(3)	-12(3)	-6(3)	1(2)
N(4B)	29(3)	28(3)	31(3)	-12(3)	-6(3)	1(2)
C(13)	36(3)	29(3)	27(3)	-19(3)	-20(3)	19(3)
C(14)	47(4)	51(4)	49(4)	-33(4)	-32(4)	23(3)
C(15)	43(4)	25(3)	32(3)	-15(3)	-20(3)	14(3)
C(16)	56(4)	31(3)	29(3)	-21(3)	-23(3)	25(3)
C(17)	62(4)	35(3)	21(3)	-18(3)	-24(3)	31(3)
C(18)	94(6)	43(4)	29(3)	-28(3)	-37(4)	42(4)
C(19)	64(5)	48(4)	43(4)	-15(4)	-28(4)	3(4)
N(1)	30(3)	22(2)	25(3)	-12(2)	-14(2)	8(2)
N(2)	36(3)	24(2)	26(3)	-12(2)	-16(2)	2(2)
N(3)	35(3)	53(4)	50(4)	-38(3)	21(3)	-21(3)
N(5)	82(4)	32(3)	19(3)	-14(2)	-31(3)	35(3)
N(6)	132(7)	39(3)	24(3)	-21(3)	-40(4)	54(4)
Se(1)	50(1)	20(1)	20(1)	-9(1)	-11(1)	4(1)
Se(2)	67(1)	40(1)	28(1)	-25(1)	-36(1)	40(1)
Se(3)	20(1)	20(1)	16(1)	-7(1)	-9(1)	7(1)
Se(4)	41(1)	25(1)	12(1)	-6(1)	-5(1)	5(1)
Sn(1)	39(1)	27(1)	22(1)	-16(1)	-20(1)	21(1)
Sn(2)	26(1)	27(1)	13(1)	-7(1)	-5(1)	-1(1)
Sn(3)	43(1)	24(1)	18(1)	-13(1)	-18(1)	20(1)

6.15  $[(R^4Sn)_3Se_4Cl]\cdot 2CH_2Cl_2$  (**17**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Cl(1)	99(2)	49(1)	35(1)	-30(1)	-43(1)	57(1)
Cl(2)	62(1)	105(2)	174(3)	-110(2)	-64(2)	38(1)
Cl(3)	95(2)	83(2)	67(1)	-46(1)	-55(1)	59(1)
C(20A)	58(7)	39(7)	25(8)	-11(5)	-16(6)	6(6)
Cl(4A)	56(3)	42(3)	33(2)	-19(2)	-24(2)	11(2)
Cl(5A)	71(3)	47(2)	79(5)	-23(3)	-4(3)	21(2)
C(20B)	63(11)	75(18)	37(16)	-9(11)	-34(12)	-18(14)
Cl(4B)	60(5)	106(12)	44(4)	-33(6)	-33(4)	30(6)
Cl(5B)	68(8)	45(4)	54(6)	-19(4)	-35(5)	1(4)

---

## 6.16 [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>Cl]·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (17·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

17·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form farbloser Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Die Qualität des Datensatzes ist limitiert.

Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>51</sub> Cl <sub>7</sub> N <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1307.69
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.1·0.1·0.1
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	12.076(2), 13.539(2), 14.776(2)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	69.844(6), 71.549(7), 69.936(7)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2075.9(6)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.082
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	5.771
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.494/0.745
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.06–54.34
Gemessene Reflexe	18480
Unabhängige Reflexe	8856 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0843)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	5037
Anzahl der verfeinerten Parameter	370 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.066/0.177
GooF (für alle Reflexe)	1.014
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	3.07/–1.78

6.16  $[(R^4Sn)_3Se_4Cl]\cdot 3CH_2Cl_2$  (**17**· $3CH_2Cl_2$ )

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	1811(12)	8181(10)	-366(8)	27(3)
C(2)	618(12)	8447(11)	388(9)	37(3)
C(3)	2045(12)	9231(10)	-1136(8)	33(3)
C(4)	1770(12)	7395(9)	-867(9)	28(3)
C(5)	1943(11)	6240(10)	-272(8)	24(3)
C(6)	1376(12)	5516(10)	-444(9)	30(3)
C(7)	1380(11)	9465(11)	3321(8)	30(3)
C(8)	552(13)	10229(11)	2627(10)	43(4)
C(9)	702(13)	8672(11)	4127(9)	41(4)
C(10)	1833(12)	10066(10)	3757(8)	30(3)
C(11)	2956(11)	10459(10)	3123(8)	22(3)
C(12)	3197(12)	11334(10)	3316(9)	34(3)
C(13)	3630(12)	4273(10)	3913(8)	29(3)
C(14)	3326(13)	4495(10)	4929(8)	34(3)
C(15)	2487(12)	4113(10)	3785(9)	33(3)
C(16)	4719(13)	3320(11)	3808(9)	38(4)
C(17)	5916(14)	3540(11)	3589(8)	36(4)
C(18)	6986(12)	2596(11)	3769(9)	42(4)
C(19)	2973(16)	2160(13)	-316(14)	77(6)
C(20)	10110(14)	4593(17)	2430(11)	76(6)
C(21)	6837(14)	8686(12)	3209(11)	50(4)
N(1)	2565(9)	5913(8)	383(6)	22(2)
N(2)	2816(9)	4846(8)	986(7)	25(2)
N(3)	3621(10)	9951(8)	2467(7)	28(3)
N(4)	4700(9)	10212(8)	1894(7)	26(2)
N(5)	5954(10)	4540(8)	3210(6)	25(2)
N(6)	7074(10)	4808(10)	2930(8)	40(3)
Cl(1)	4787(3)	7317(2)	-1273(2)	26(1)
Cl(2)	2088(4)	2729(4)	-1230(3)	71(1)
Cl(3)	2126(5)	2488(3)	807(3)	71(1)
Cl(4)	10112(6)	3272(5)	3099(7)	156(4)
Cl(5)	9449(5)	5485(5)	3128(5)	99(2)
Cl(6)	8327(5)	8155(4)	3260(4)	86(2)
Cl(7)	5964(6)	9352(5)	4118(3)	106(2)
Se(1)	3718(1)	9065(1)	586(1)	23(1)
Se(2)	5090(1)	5803(1)	1044(1)	23(1)
Se(3)	2007(1)	7029(1)	2371(1)	23(1)
Se(4)	4444(1)	7132(1)	3426(1)	26(1)
Sn(1)	3290(1)	7330(1)	419(1)	20(1)
Sn(2)	2947(1)	8547(1)	2425(1)	22(1)
Sn(3)	4089(1)	5735(1)	2823(1)	23(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	28(7)	25(7)	24(6)	-5(5)	-9(5)	-2(6)
C(2)	38(9)	31(8)	37(8)	-1(6)	-13(6)	-6(7)
C(3)	47(9)	20(7)	27(7)	6(5)	-19(6)	-6(7)
C(4)	33(8)	19(7)	37(7)	0(5)	-23(6)	-5(6)
C(5)	23(7)	40(8)	16(6)	-11(5)	-5(5)	-14(6)
C(6)	37(8)	30(8)	32(7)	-3(6)	-29(6)	-4(7)
C(7)	23(7)	40(8)	24(7)	-9(6)	-1(5)	-9(7)
C(8)	36(9)	33(9)	51(9)	-13(7)	-4(7)	0(7)
C(9)	44(9)	52(10)	32(7)	-26(7)	4(6)	-17(8)
C(10)	40(8)	28(8)	18(6)	-5(5)	-1(5)	-9(7)
C(11)	31(7)	25(7)	15(6)	-3(5)	-10(5)	-11(6)
C(12)	40(9)	30(8)	35(7)	-21(6)	-4(6)	-6(7)
C(13)	36(8)	27(8)	16(6)	6(5)	-13(5)	-4(7)
C(14)	61(10)	31(8)	9(6)	4(5)	-12(6)	-18(8)
C(15)	45(9)	18(7)	39(8)	-4(6)	-12(6)	-14(7)
C(16)	50(10)	41(9)	16(6)	-3(6)	-10(6)	-7(8)
C(17)	61(10)	33(8)	9(6)	-4(5)	-13(6)	-2(8)
C(18)	31(8)	45(9)	25(7)	-1(6)	-12(6)	17(7)
C(19)	46(12)	30(10)	149(19)	-20(11)	-34(12)	3(9)
C(20)	29(10)	160(20)	52(10)	-48(12)	-1(8)	-25(12)
C(21)	48(10)	47(10)	60(10)	-3(8)	-32(8)	-14(9)
N(1)	22(6)	19(6)	23(5)	-2(4)	-2(4)	-9(5)
N(2)	29(6)	16(6)	25(5)	5(4)	-5(4)	-10(5)
N(3)	38(7)	31(6)	21(5)	4(5)	-17(5)	-18(6)
N(4)	27(6)	30(6)	25(5)	-9(4)	-1(4)	-14(5)
N(5)	37(7)	29(6)	10(5)	-5(4)	-6(4)	-7(5)
N(6)	22(6)	67(9)	37(6)	-19(6)	-7(5)	-13(6)
Cl(1)	38(2)	23(2)	16(1)	-5(1)	-5(1)	-6(2)
Cl(2)	59(3)	69(3)	81(3)	-14(3)	-12(2)	-23(3)
Cl(3)	95(4)	37(3)	86(3)	9(2)	-52(3)	-22(3)
Cl(4)	60(4)	71(4)	328(11)	-28(5)	-76(6)	-2(4)
Cl(5)	53(3)	119(5)	158(6)	-77(4)	-27(3)	-19(3)
Cl(6)	68(4)	88(4)	106(4)	9(3)	-49(3)	-32(3)
Cl(7)	161(6)	88(4)	43(3)	-20(3)	-34(3)	11(4)
Se(1)	35(1)	20(1)	16(1)	-4(1)	-5(1)	-11(1)
Se(2)	27(1)	24(1)	19(1)	-5(1)	-7(1)	-5(1)
Se(3)	26(1)	26(1)	18(1)	-4(1)	-6(1)	-9(1)
Se(4)	35(1)	26(1)	21(1)	-5(1)	-13(1)	-9(1)
Sn(1)	26(1)	19(1)	16(1)	-3(1)	-7(1)	-5(1)
Sn(2)	28(1)	23(1)	15(1)	-5(1)	-5(1)	-8(1)
Sn(3)	32(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	-9(1)	-9(1)

6.17 [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>][SnCl<sub>3</sub>] (**18**)

Verbindung **18** kristallisierte in Form farbloser Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*. N–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und mit dem Restraint DFIX 0.88 am jeweiligen N-Atom mit  $n = 1.5$  verfeinert. Das [SnCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup>-Anion ist fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Lagen modelliert Sn4A, Cl1A–Cl3A und Sn4B, Cl1B–Cl3B mit den Besetzungsfaktoren 0.871(12)/0.129(12). SIMU- und SADI-*Restraints* wurden im fehlgeordneten Teil angewendet.

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>–1</sup>	1236.50
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.22·0.21·0.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	10.9388(8), 21.3020(11), 16.4646(11)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 108.503(2), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3638.2(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>–3</sup>	2.257
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>–1</sup>	6.955
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.551/0.745
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.36–54.26
Gemessene Reflexe	24732
Unabhängige Reflexe	8016 ( $R_{int} = 0.0842$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	5461
Anzahl der verfeinerten Parameter	365 (33 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.045/0.069
GooF (für alle Reflexe)	1.017
Maximale Restelektronendichte / e <sup>–</sup> ·Å <sup>–3</sup>	1.24/–1.01
CCDC	925304

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	5802(6)	5492(3)	1853(4)	20(2)
C(2)	4927(7)	4962(3)	1381(4)	26(2)
C(3)	5933(7)	5486(3)	2806(4)	26(2)
C(4)	5320(7)	6123(3)	1436(4)	24(2)
C(5)	5652(7)	6273(3)	634(4)	20(2)
C(6)	4924(7)	6763(3)	41(4)	29(2)
C(7)	12047(7)	5477(3)	4258(4)	29(2)
C(8)	11212(9)	5930(4)	4598(5)	55(3)
C(9)	12201(11)	4858(4)	4714(5)	74(4)
C(10)	13309(8)	5792(4)	4306(5)	53(3)
C(11)	13374(8)	6197(3)	3573(5)	32(2)
C(12)	14430(7)	6677(3)	3723(5)	45(2)
C(13)	9667(7)	3024(3)	2044(4)	21(2)
C(14)	8317(7)	2764(3)	1618(5)	33(2)
C(15)	10055(7)	2958(3)	3015(4)	28(2)
C(16)	10624(7)	2717(3)	1669(4)	25(2)
C(17)	10551(7)	2929(3)	790(4)	24(2)
C(18)	10974(8)	2503(3)	212(4)	34(2)
H(1)	7360	5817	-271	55
H(2)	6535	6347	-570	55
H(3)	12801	6732	2207	46
H(4)	11922	6350	1647	46
H(5)	10522	3652	-381	42
H(6)	9526	4071	-291	42
N(1)	6586(5)	5977(2)	525(3)	15(1)
N(2)	7071(6)	6116(3)	-143(4)	37(2)
N(3)	12547(6)	6095(2)	2850(4)	22(1)
N(4)	12610(6)	6385(2)	2111(4)	31(2)
N(5)	10071(5)	3474(2)	566(3)	20(1)
N(6)	9898(6)	3702(2)	-268(3)	28(2)
Se(1)	9355(1)	6181(1)	2119(1)	17(1)
Se(2)	7819(1)	4544(1)	543(1)	20(1)
Se(3)	9020(1)	4587(1)	2963(1)	16(1)
Se(4)	11750(1)	4610(1)	1966(1)	22(1)
Sn(1)	7662(1)	5328(1)	1666(1)	14(1)
Sn(2)	10986(1)	5359(1)	2901(1)	16(1)
Sn(3)	9649(1)	4006(1)	1679(1)	15(1)
Cl(1A)	3648(5)	3193(3)	3950(3)	67(1)
Cl(2A)	4057(5)	2982(2)	1879(3)	40(1)
Cl(3A)	6799(6)	2782(3)	3762(5)	35(1)
Sn(4A)	5082(3)	3577(1)	3194(1)	44(1)
Cl(1B)	4110(40)	3310(20)	3900(20)	66(4)
Cl(2B)	4330(50)	2700(20)	2030(20)	88(12)



Cl(3B)	7150(50)	2650(20)	3930(40)	56(11)		
Sn(4B)	5640(30)	3473(13)	3144(10)	85(7)		
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	14(4)	29(4)	20(4)	0(3)	8(3)	3(3)
C(2)	18(4)	35(4)	25(4)	3(3)	8(3)	-9(3)
C(3)	26(5)	38(4)	18(4)	-1(3)	11(3)	6(3)
C(4)	20(4)	29(4)	23(4)	0(3)	7(3)	12(3)
C(5)	21(4)	16(3)	22(4)	-1(3)	3(3)	1(3)
C(6)	28(5)	24(4)	37(4)	8(3)	12(4)	10(3)
C(7)	36(5)	35(4)	12(3)	-3(3)	1(3)	3(4)
C(8)	54(7)	87(7)	28(5)	-24(5)	20(5)	2(5)
C(9)	110(10)	58(6)	26(5)	6(4)	-19(5)	2(6)
C(10)	26(6)	94(7)	29(5)	-13(5)	-6(4)	-19(5)
C(11)	25(5)	36(4)	32(4)	-11(3)	7(4)	0(4)
C(12)	18(5)	42(5)	72(6)	-38(4)	13(4)	-16(4)
C(13)	36(5)	11(3)	18(4)	4(3)	11(3)	3(3)
C(14)	39(5)	24(4)	39(5)	1(3)	19(4)	-6(4)
C(15)	44(6)	19(3)	19(4)	4(3)	7(4)	10(3)
C(16)	43(5)	17(3)	17(3)	-2(3)	11(3)	8(3)
C(17)	36(5)	15(3)	22(4)	-5(3)	10(3)	4(3)
C(18)	58(6)	29(4)	25(4)	-7(3)	24(4)	7(4)
N(1)	16(3)	21(3)	8(3)	1(2)	4(2)	-2(2)
N(2)	32(5)	38(4)	41(4)	7(3)	12(3)	5(3)
N(3)	24(4)	16(3)	29(3)	-6(2)	11(3)	-1(2)
N(4)	29(4)	29(3)	36(4)	1(3)	14(3)	-7(3)
N(5)	26(4)	22(3)	10(3)	-1(2)	5(3)	3(2)
N(6)	38(5)	33(3)	16(3)	1(3)	14(3)	3(3)
Se(1)	19(1)	14(1)	16(1)	0(1)	5(1)	-4(1)
Se(2)	23(1)	20(1)	13(1)	-3(1)	1(1)	2(1)
Se(3)	21(1)	16(1)	12(1)	3(1)	8(1)	1(1)
Se(4)	18(1)	26(1)	24(1)	-8(1)	10(1)	-2(1)
Sn(1)	13(1)	14(1)	14(1)	0(1)	5(1)	0(1)
Sn(2)	14(1)	20(1)	12(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
Sn(3)	21(1)	12(1)	13(1)	1(1)	6(1)	1(1)
Cl(1A)	49(3)	122(3)	34(2)	26(2)	21(2)	42(3)
Cl(2A)	58(2)	41(2)	21(2)	2(1)	11(1)	11(2)
Cl(3A)	32(3)	35(2)	37(3)	0(2)	12(2)	-3(2)
Sn(4A)	74(1)	27(1)	28(1)	2(1)	11(1)	7(1)
Cl(1B)	53(7)	115(6)	33(5)	16(5)	17(6)	47(7)
Cl(2B)	100(30)	110(30)	52(18)	-20(19)	19(18)	-50(20)
Cl(3B)	50(30)	90(30)	33(19)	-4(17)	14(17)	1(17)
Sn(4B)	107(14)	67(9)	59(5)	32(5)	-6(7)	-53(9)

## 6.18 [(R<sup>5</sup>Sn)<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>][SnCl<sub>3</sub>]·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (19·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

Verbindung **19**·C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> kristallisierte in Form farbloser Nadeln. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. N–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und mit dem Restraint DFIX 0.88 jeweiligen N-Atom mit n = 1.5 verfeinert.

Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>59</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>6</sub> Se <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1556.91
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.30·0.04·0.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	11.1885(5), 22.1742(11), 22.2356(9)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 101.527(3), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	5405.3(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.913
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	4.704
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.333/0.834
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.68–53.54
Gemessene Reflexe	30674
Unabhängige Reflexe	11425 ( $R_{int} = 0.1044$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	7429
Anzahl der verfeinerten Parameter	544 (3 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.056/0.133
GooF (für alle Reflexe)	0.927
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.09/–1.93

6.18  $[(R^5Sn)_3Se_4][SnCl_3] \cdot C_7H_8$  (**19**· $C_7H_8$ )

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	3596(9)	1641(4)	5667(4)	31(2)
C(2)	2716(9)	1301(5)	5988(4)	32(2)
C(3)	4879(10)	1381(5)	5822(4)	40(2)
C(4)	3613(8)	2315(4)	5828(4)	30(2)
C(5)	2537(9)	2685(4)	5526(4)	27(2)
C(6)	2286(10)	3257(4)	5819(4)	33(2)
C(7)	-230(9)	2701(4)	4868(4)	26(2)
C(8)	-372(9)	2479(4)	5436(4)	34(2)
C(9)	-1523(10)	2421(4)	5572(5)	38(2)
C(10)	-2554(10)	2570(5)	5148(5)	45(3)
C(11)	-2420(10)	2803(6)	4583(5)	49(3)
C(12)	-1300(10)	2863(5)	4436(4)	38(2)
C(13)	6176(8)	906(4)	3404(4)	28(2)
C(14)	7133(9)	1332(5)	3778(4)	39(2)
C(15)	6366(10)	267(5)	3623(5)	41(3)
C(16)	6156(9)	968(4)	2715(4)	32(2)
C(17)	5625(8)	1528(4)	2417(4)	23(2)
C(18)	5913(9)	1698(5)	1810(4)	33(2)
C(19)	4992(8)	2910(4)	2651(3)	23(2)
C(20)	6269(9)	2938(4)	2770(4)	28(2)
C(21)	6832(10)	3483(5)	2933(4)	37(2)
C(22)	6173(11)	3993(5)	2988(5)	46(3)
C(23)	4915(10)	3957(4)	2872(5)	39(2)
C(24)	4326(9)	3418(4)	2713(4)	32(2)
C(25)	1308(9)	-510(4)	3741(4)	31(2)
C(26)	2030(10)	-853(5)	3326(4)	36(2)
C(27)	1681(12)	-687(5)	4408(4)	45(3)
C(28)	-70(8)	-591(4)	3507(4)	30(2)
C(29)	-654(8)	-237(4)	2966(4)	27(2)
C(30)	-1782(9)	-471(5)	2557(5)	37(2)
C(31)	-445(9)	560(5)	1826(4)	36(2)
C(32)	-812(10)	1001(4)	1387(4)	37(2)
C(33)	-580(12)	951(5)	802(5)	47(3)
C(34)	116(12)	459(6)	671(5)	53(3)
C(35)	430(12)	11(5)	1095(4)	43(3)
C(36)	165(9)	56(5)	1678(4)	35(2)
C(37)	4830(16)	4826(6)	5989(5)	70(4)
C(38)	4314(13)	4482(5)	5422(5)	51(3)
C(39)	4991(12)	4032(5)	5219(5)	45(3)
C(40)	4532(11)	3696(5)	4691(5)	48(3)
C(41)	3358(11)	3819(5)	4363(5)	46(3)
C(42)	2691(12)	4278(5)	4539(6)	52(3)

## 6 Kristallographische Daten

C(43)	3183(13)	4604(6)	5078(6)	58(3)
H(1)	850	2910	4332	43
H(2)	-670	1040	2530	46
H(3)	3640	2400	2520	49
N(1)	1925(7)	2476(3)	5015(3)	23(2)
N(2)	911(7)	2833(3)	4725(3)	29(2)
N(3)	4904(7)	1819(3)	2692(3)	27(2)
N(4)	4364(7)	2376(4)	2421(3)	29(2)
N(5)	-176(7)	285(3)	2910(3)	28(2)
N(6)	-766(7)	652(4)	2417(3)	31(2)
Cl(1)	402(2)	3414(1)	3276(1)	39(1)
Cl(2)	-1193(2)	2113(1)	2547(1)	47(1)
Cl(3)	1343(2)	2769(1)	1969(1)	39(1)
Se(1)	4004(1)	2215(1)	4025(1)	26(1)
Se(2)	701(1)	1246(1)	4199(1)	27(1)
Se(3)	3843(1)	551(1)	4404(1)	25(1)
Se(4)	2535(1)	862(1)	2724(1)	28(1)
Sn(1)	2832(1)	1606(1)	4688(1)	23(1)
Sn(2)	4376(1)	1238(1)	3498(1)	23(1)
Sn(3)	1663(1)	450(1)	3617(1)	25(1)
Sn(4)	954(1)	2388(1)	2960(1)	33(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	38(6)	34(5)	20(4)	4(4)	3(4)	13(4)
C(2)	39(6)	36(5)	24(4)	5(4)	14(4)	5(5)
C(3)	37(6)	46(6)	33(5)	-1(4)	-1(4)	-1(5)
C(4)	20(5)	37(5)	32(4)	2(4)	5(3)	0(4)
C(5)	29(5)	22(4)	31(4)	1(3)	10(4)	-2(4)
C(6)	41(6)	21(5)	36(5)	-8(4)	8(4)	1(4)
C(7)	28(5)	25(4)	29(4)	-5(3)	13(4)	-5(4)
C(8)	35(6)	34(5)	34(5)	-6(4)	9(4)	2(4)
C(9)	47(6)	29(5)	43(5)	10(4)	21(5)	12(5)
C(10)	31(6)	55(7)	53(6)	11(5)	19(5)	-4(5)
C(11)	20(5)	79(9)	49(6)	1(6)	6(4)	5(6)
C(12)	33(6)	45(6)	33(5)	2(4)	1(4)	8(5)
C(13)	16(4)	34(5)	37(4)	8(4)	13(3)	9(4)
C(14)	22(5)	51(6)	41(5)	7(5)	1(4)	-9(5)
C(15)	44(7)	40(6)	46(6)	10(5)	24(5)	20(5)
C(16)	32(5)	34(5)	37(5)	-7(4)	20(4)	9(4)
C(17)	16(4)	29(5)	25(4)	4(3)	5(3)	1(4)
C(18)	30(5)	48(6)	25(4)	5(4)	12(4)	5(5)

6.18  $[(R^5Sn)_3Se_4][SnCl_3] \cdot C_7H_8$  (**19**· $C_7H_8$ )

C(19)	24(5)	24(4)	22(4)	5(3)	6(3)	7(4)
C(20)	35(5)	18(4)	34(4)	9(3)	12(4)	6(4)
C(21)	32(6)	39(6)	39(5)	6(4)	3(4)	-3(5)
C(22)	40(7)	35(6)	63(7)	6(5)	6(5)	7(5)
C(23)	36(6)	20(5)	58(6)	-5(4)	1(5)	3(4)
C(24)	27(5)	34(5)	36(5)	1(4)	8(4)	6(4)
C(25)	42(6)	18(4)	34(4)	2(4)	8(4)	7(4)
C(26)	38(6)	31(5)	38(5)	3(4)	9(4)	7(5)
C(27)	70(8)	34(6)	31(5)	7(4)	6(5)	-15(6)
C(28)	29(5)	23(5)	39(5)	-4(4)	11(4)	-7(4)
C(29)	23(5)	31(5)	27(4)	-4(4)	10(3)	-7(4)
C(30)	33(6)	31(5)	48(5)	-14(4)	9(4)	-13(5)
C(31)	32(5)	47(6)	32(4)	-6(4)	11(4)	-17(5)
C(32)	43(6)	24(5)	46(5)	-3(4)	15(5)	-6(4)
C(33)	71(9)	30(6)	41(6)	0(4)	15(5)	-9(6)
C(34)	68(8)	53(7)	44(6)	-8(5)	29(6)	-18(7)
C(35)	69(8)	26(5)	40(5)	-13(4)	25(5)	-7(5)
C(36)	34(6)	34(5)	38(5)	-7(4)	13(4)	1(4)
C(37)	113(13)	52(8)	49(7)	-15(6)	25(7)	-40(8)
C(38)	65(8)	41(6)	48(6)	5(5)	17(6)	-10(6)
C(39)	51(7)	35(6)	51(6)	3(5)	13(5)	-9(5)
C(40)	47(7)	45(7)	50(6)	-5(5)	9(5)	-5(6)
C(41)	46(7)	50(7)	41(5)	-1(5)	6(5)	-6(6)
C(42)	49(7)	45(7)	68(7)	-7(6)	26(6)	7(6)
C(43)	69(9)	45(7)	72(8)	0(6)	41(7)	13(7)
N(1)	26(4)	25(4)	18(3)	-1(3)	4(3)	3(3)
N(2)	26(4)	32(4)	28(3)	1(3)	6(3)	1(3)
N(3)	23(4)	24(4)	35(4)	5(3)	10(3)	8(3)
N(4)	27(4)	25(4)	37(4)	5(3)	10(3)	4(3)
N(5)	22(4)	27(4)	35(4)	-5(3)	6(3)	-10(3)
N(6)	26(4)	28(4)	39(4)	-2(3)	8(3)	10(3)
Cl(1)	47(2)	35(1)	37(1)	-4(1)	17(1)	-9(1)
Cl(2)	31(1)	34(1)	77(2)	-14(1)	18(1)	0(1)
Cl(3)	43(2)	43(1)	33(1)	0(1)	16(1)	-2(1)
Se(1)	28(1)	22(1)	29(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
Se(2)	23(1)	29(1)	31(1)	-3(1)	9(1)	-1(1)
Se(3)	27(1)	23(1)	27(1)	2(1)	7(1)	2(1)
Se(4)	28(1)	32(1)	24(1)	-2(1)	7(1)	-4(1)
Sn(1)	24(1)	25(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
Sn(2)	22(1)	23(1)	26(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
Sn(3)	26(1)	22(1)	27(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
Sn(4)	32(1)	32(1)	34(1)	6(1)	7(1)	2(1)

## 6.19 $[(R^4Sn)_3Te_4]_3[R^4SnCl_4][SnCl_3]_2 \cdot 4CH_2Cl_2$ ( $20 \cdot 4CH_2Cl_2$ )

$20 \cdot 4CH_2Cl_2$  kristallisierte in Form roter Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2* bei einer Temperatur von 250 K. Bei 100 K wurden keine scharfen Reflexe gefunden. Die Verfeinerung wurde mit den partiell lösungsmittelfreien Reflexdaten unter Verwendung des Programms SQUEEZE<sup>[153]</sup> durchgeführt. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Teile von organischen Liganden sowie die  $[SnCl_3]^-$ -Anionen sind fehlgeordnet (zur Beschreibung der Fehlordnung siehe unten).

Summenformel	$C_{64}H_{118}Cl_{18}N_{20}Sn_{12}Te_{12}$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	4761.61
Kristallgröße / $mm^3$	0.23·0.18·0.18
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	18.0227(5), 32.9729(12), 24.5659(7)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 93.475(2), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	14571.7(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	2.170
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$ / $mm^{-1}$	4.739
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.386/0.523
Messtemperatur / K	250(2)
Messbereich $2\theta$ / °	2.72–50.00
Gemessene Reflexe	74638
Unabhängige Reflexe	25582 ( $R_{int} = 0.0835$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	10777
Anzahl der verfeinerten Parameter	1112 (205 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.065/0.178
GooF (für alle Reflexe)	0.810
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	2.40/–0.89
CCDC	1059626

6.19  $[(R^4Sn)_3Te_4]_3[R^4SnCl_4]/[SnCl_3]_2 \cdot 4CH_2Cl_2$  (**20**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	2396(11)	4861(9)	1464(8)	152(5)
C(2)	2801(17)	4500(10)	1636(15)	264(14)
C(3)	2336(13)	5164(9)	1888(10)	203(10)
C(4)	2802(10)	5044(8)	986(8)	152(5)
C(5)	2456(11)	5165(7)	462(7)	177(9)
C(6)	2856(11)	5461(7)	86(7)	260(18)
C(7)	-1045(10)	4822(6)	2523(6)	113(5)
C(8)	-619(11)	5198(5)	2754(6)	129(6)
C(9)	-908(12)	4455(6)	2905(6)	136(7)
C(10)	-1903(10)	4917(7)	2442(6)	132(6)
C(11)	-2136(10)	5118(6)	1921(7)	113(5)
C(12)	-2828(12)	5345(8)	1926(9)	170(9)
C(13)	492(16)	3146(7)	1540(14)	172(8)
C(14)	360(20)	3168(9)	2139(13)	243(14)
C(15)	1267(17)	3071(8)	1438(14)	239(14)
C(16)	69(16)	2821(8)	1246(12)	184(9)
C(17)	-177(13)	2896(6)	717(10)	168(9)
C(18)	-506(13)	2610(6)	280(10)	270(16)
C(19)	1145(8)	5000(5)	4157(5)	86(4)
C(20)	284(8)	5015(6)	4181(6)	117(6)
C(21)	1384(9)	5044(5)	3562(6)	114(5)
C(22)	1505(9)	5343(5)	4509(6)	109(5)
C(23)	1600(9)	5259(6)	5133(7)	104(5)
C(24)	1671(11)	5622(6)	5523(7)	139(7)
C(25)	-230(9)	3098(5)	4074(7)	137(7)
C(26A)	-784(9)	3408(5)	4064(7)	169(7)
C(27A)	-178(9)	3029(5)	3541(7)	169(7)
C(28A)	-480(13)	2733(6)	4412(10)	169(7)
C(26B)	-7(13)	2715(6)	3876(10)	169(7)
C(27B)	-733(13)	3306(6)	3782(10)	169(7)
C(28B)	-676(16)	2999(13)	4583(14)	169(7)
C(29)	-227(14)	2759(7)	5044(11)	174(9)
C(30)	-614(14)	2480(11)	5417(11)	280(20)
C(31)	3065(12)	3463(6)	3159(7)	121(5)
C(32)	3167(17)	3857(8)	2898(10)	213(12)
C(33)	2551(14)	3226(8)	2830(11)	202(11)
C(34)	3806(12)	3258(8)	3247(8)	158(8)
C(35)	4190(10)	3232(6)	3789(8)	124(6)
C(36)	4996(12)	3100(6)	3796(7)	136(6)
C(37)	1950(9)	1619(5)	7472(6)	99(4)
C(38)	2666(11)	1607(5)	7856(8)	146(7)
C(39)	1287(10)	1576(5)	7853(7)	122(6)
C(40)	1958(9)	1293(5)	7108(7)	110(5)

## 6 Kristallographische Daten

C(41)	1559(10)	1383(7)	6511(8)	121(6)
C(42)	1427(13)	1040(6)	6107(8)	152(8)
C(43)	668(11)	3418(5)	8327(6)	113(5)
C(44)	716(15)	3088(6)	8708(7)	168(10)
C(45)	1111(10)	3781(6)	8504(7)	132(6)
C(46)	-169(10)	3534(6)	8181(8)	127(6)
C(47)	-378(10)	3710(5)	7625(8)	112(5)
C(48)	-1047(11)	3963(6)	7557(7)	133(6)
C(49)	4077(11)	3299(7)	7447(8)	127(6)
C(50)	4379(14)	2985(8)	7903(9)	193(11)
C(51)	3986(12)	3696(6)	7687(8)	143(7)
C(52)	4646(13)	3302(7)	7008(8)	159(7)
C(53)	4352(10)	3497(5)	6452(7)	109(5)
C(54)	4841(11)	3660(7)	6074(7)	147(7)
C(55)	5021(8)	4905(5)	3045(6)	101(4)
C(56)	4965(9)	4529(6)	2702(7)	133(7)
C(57)	5192(10)	5263(6)	2725(7)	135(7)
C(58)	4247(9)	4984(6)	3351(8)	122(5)
C(59)	4333(10)	5223(4)	3830(7)	94(4)
C(60)	3643(8)	5457(5)	3978(6)	111(5)
N(1)	1717(9)	5096(5)	425(6)	118(4)
N(2)	1261(11)	5208(6)	-49(7)	159(6)
N(3)	-1724(8)	5093(5)	1531(6)	119(4)
N(4)	-1955(9)	5268(5)	1039(5)	139(6)
N(5)	-239(11)	3280(6)	457(8)	154(6)
N(6)	-368(13)	3386(6)	-33(9)	176(8)
N(7)	1632(6)	4899(4)	5270(5)	93(3)
N(8)	1749(7)	4803(5)	5835(5)	117(5)
N(9)	357(9)	2920(5)	5156(7)	137(5)
N(10)	752(12)	2824(7)	5660(7)	191(8)
N(11)	3879(8)	3359(4)	4212(6)	106(4)
N(12)	4261(9)	3351(5)	4721(6)	141(5)
N(13)	1393(8)	1725(4)	6416(5)	99(4)
N(14)	1052(10)	1826(5)	5898(6)	145(6)
N(15)	42(8)	3634(4)	7249(6)	111(4)
N(16)	-141(9)	3767(4)	6729(6)	128(5)
N(17)	3656(8)	3443(4)	6331(5)	103(3)
N(18)	3328(7)	3564(4)	5816(5)	105(3)
N(19)	4942(6)	5234(3)	4113(5)	81(3)
N(20)	5009(8)	5469(4)	4574(5)	109(4)
Cl(1)	6477(2)	4834(1)	4628(2)	101(1)
Cl(2)	6822(2)	4449(1)	3343(2)	113(1)
Cl(3)	6544(2)	5474(1)	3575(2)	105(1)
Cl(4)	5189(3)	4216(1)	4072(2)	115(1)



6.19  $[(R^4Sn)_3Te_4]_3[R^4SnCl_4]/[SnCl_3]_2 \cdot 4CH_2Cl_2$  (**20**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Sn(1)	1269(1)	4720(1)	1142(1)	94(1)
Sn(2)	-632(1)	4694(1)	1731(1)	94(1)
Sn(3)	165(1)	3741(1)	1146(1)	115(1)
Sn(4)	1503(1)	4433(1)	4536(1)	88(1)
Sn(5)	771(1)	3357(1)	4471(1)	99(1)
Sn(6)	2661(1)	3582(1)	3978(1)	94(1)
Sn(7)	1814(1)	2203(1)	7086(1)	95(1)
Sn(8)	1067(1)	3218(1)	7534(1)	97(1)
Sn(9)	3004(1)	3138(1)	7029(1)	102(1)
Sn(10)	5838(1)	4837(1)	3732(1)	87(1)
Te(1)	745(1)	4262(1)	2052(1)	108(1)
Te(2)	118(1)	5264(1)	1154(1)	100(1)
Te(3)	1033(1)	4102(1)	401(1)	121(1)
Te(4)	-1251(1)	4041(1)	1169(1)	112(1)
Te(5)	1177(1)	3890(1)	3603(1)	100(1)
Te(6)	630(1)	3985(1)	5197(1)	103(1)
Te(7)	3004(1)	4273(1)	4572(1)	91(1)
Te(8)	2112(1)	2958(1)	4578(1)	107(1)
Te(9)	2360(1)	2752(1)	7962(1)	108(1)
Te(10)	417(1)	2545(1)	7047(1)	105(1)
Te(11)	2774(1)	2485(1)	6348(1)	110(1)
Te(12)	1899(1)	3718(1)	6912(1)	106(1)
Sn(11)	7610(5)	2976(3)	6260(4)	224(3)
Cl(5)	8480(9)	2916(6)	7045(7)	187(6)
Cl(6)	8202(9)	3588(5)	5959(9)	241(6)
Cl(7)	6540(3)	3075(2)	6533(2)	241(6)
Sn(12)	7686(3)	3114(2)	6033(2)	163(2)
Cl(8)	8303(3)	2833(2)	6857(2)	199(9)
Cl(9)	8876(3)	3302(2)	5689(2)	195(6)
Cl(10)	7646(3)	3814(2)	6368(2)	227(8)
Sn(13)	2555(2)	1774(1)	4240(1)	164(2)
Cl(14)	3274(15)	1145(5)	4086(10)	248(12)
Cl(15)	3593(7)	2200(3)	4027(5)	176(5)
Cl(16)	2597(16)	1675(7)	5241(6)	241(11)
Sn(14)	1936(2)	1496(2)	4284(2)	199(2)
Cl(17)	996(16)	1074(10)	4661(9)	372(16)
Cl(18)	2657(15)	1788(8)	5065(6)	199(7)
Cl(19)	3032(12)	1045(6)	4203(10)	221(9)
C(100)	4140(30)	3355(14)	1524(18)	320(20)
Cl(50)	4534(7)	3724(4)	1711(5)	300(5)
Cl(51)	3342(11)	3348(6)	1191(7)	406(9)
C(101)	7060(20)	3630(12)	4787(19)	430(30)
Cl(52)	7135(11)	3209(7)	4356(8)	440(10)
Cl(53)	6280(8)	3485(4)	5125(5)	321(6)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	89(9)	233(18)	134(11)	32(10)	13(7)	-5(10)
C(2)	150(20)	250(30)	390(40)	90(20)	40(20)	30(20)
C(3)	138(19)	270(30)	190(20)	-28(17)	-45(16)	-36(18)
C(4)	89(9)	233(18)	134(11)	32(10)	13(7)	-5(10)
C(5)	162(13)	230(20)	142(15)	49(15)	25(14)	-79(18)
C(6)	190(30)	370(50)	220(30)	140(30)	20(20)	-100(30)
C(7)	120(14)	125(14)	95(10)	-12(10)	12(9)	18(12)
C(8)	170(18)	115(14)	100(11)	-18(10)	-14(11)	30(13)
C(9)	173(19)	130(15)	107(11)	31(11)	33(11)	10(14)
C(10)	127(14)	172(17)	99(10)	-7(10)	38(9)	2(13)
C(11)	87(11)	150(15)	100(10)	-22(9)	-5(9)	7(11)
C(12)	123(17)	180(20)	210(20)	-18(17)	36(15)	26(17)
C(13)	170(20)	81(13)	270(20)	0(16)	30(20)	4(14)
C(14)	340(40)	170(30)	220(30)	0(20)	20(30)	40(30)
C(15)	180(30)	150(20)	400(40)	80(20)	80(30)	50(20)
C(16)	180(20)	141(18)	230(20)	11(19)	38(19)	19(16)
C(17)	190(20)	83(14)	240(20)	-53(17)	40(20)	-1(14)
C(18)	310(40)	220(30)	280(30)	-80(30)	80(30)	-30(30)
C(19)	88(10)	104(11)	66(7)	13(7)	-2(7)	21(9)
C(20)	92(12)	152(16)	106(11)	0(10)	5(8)	42(11)
C(21)	108(12)	129(14)	107(11)	14(10)	32(9)	22(11)
C(22)	109(12)	106(12)	114(12)	19(10)	35(9)	12(11)
C(23)	78(10)	120(14)	115(12)	-17(9)	20(8)	-4(11)
C(24)	120(14)	143(16)	158(15)	-43(11)	25(11)	-1(13)
C(25)	145(17)	154(18)	108(12)	9(12)	-13(11)	-34(15)
C(26A)	134(13)	110(12)	253(19)	-9(13)	-75(12)	-22(11)
C(27A)	134(13)	110(12)	253(19)	-9(13)	-75(12)	-22(11)
C(28A)	134(13)	110(12)	253(19)	-9(13)	-75(12)	-22(11)
C(26B)	134(13)	110(12)	253(19)	-9(13)	-75(12)	-22(11)
C(27B)	134(13)	110(12)	253(19)	-9(13)	-75(12)	-22(11)
C(28B)	134(13)	110(12)	253(19)	-9(13)	-75(12)	-22(11)
C(29)	124(16)	146(17)	250(20)	52(16)	-36(16)	-37(14)
C(30)	150(20)	420(50)	250(30)	180(30)	-20(20)	-140(30)
C(31)	147(15)	109(13)	108(11)	-11(9)	20(10)	-4(11)
C(32)	280(30)	180(20)	190(20)	51(19)	110(20)	30(20)
C(33)	160(20)	200(20)	250(30)	-110(20)	45(17)	-39(18)
C(34)	134(16)	210(20)	133(15)	-46(14)	24(13)	25(16)
C(35)	91(13)	158(18)	122(14)	-29(12)	2(11)	-27(12)
C(36)	146(18)	122(15)	143(15)	7(12)	35(12)	-8(13)
C(37)	101(10)	79(10)	119(11)	2(9)	27(7)	-3(9)
C(38)	161(17)	77(11)	191(18)	15(12)	-55(13)	2(12)
C(39)	126(14)	90(12)	152(14)	26(10)	29(11)	19(11)
C(40)	87(11)	78(10)	166(15)	-22(11)	28(10)	-20(9)

6.19  $[(R^4Sn)_3Te_4]_3[R^4SnCl_4]/[SnCl_3]_2 \cdot 4CH_2Cl_2$  (**20**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

C(41)	105(14)	97(14)	159(17)	-7(13)	-2(11)	-9(12)
C(42)	180(20)	123(16)	156(16)	-47(13)	7(14)	27(15)
C(43)	158(17)	95(11)	88(10)	20(8)	36(10)	8(10)
C(44)	270(30)	126(16)	112(13)	28(12)	85(15)	37(17)
C(45)	122(14)	151(15)	123(12)	-39(12)	7(10)	27(11)
C(46)	113(14)	125(15)	153(16)	-23(12)	73(12)	-15(12)
C(47)	100(12)	92(12)	150(15)	11(11)	56(11)	5(10)
C(48)	128(15)	134(16)	138(14)	-3(12)	9(11)	30(14)
C(49)	113(13)	143(16)	127(13)	13(12)	18(10)	-2(13)
C(50)	210(20)	200(30)	176(19)	100(19)	54(17)	-20(20)
C(51)	155(18)	132(17)	139(15)	41(13)	-23(13)	33(14)
C(52)	169(17)	171(17)	138(14)	38(13)	7(13)	-14(15)
C(53)	94(12)	78(10)	156(14)	41(10)	6(10)	-2(9)
C(54)	128(15)	190(20)	119(13)	13(13)	9(11)	-44(15)
C(55)	84(10)	100(11)	120(11)	12(10)	27(8)	-6(9)
C(56)	80(11)	180(20)	135(13)	-53(13)	6(9)	-12(12)
C(57)	126(15)	169(19)	111(12)	7(12)	18(10)	-43(14)
C(58)	94(11)	114(13)	157(14)	17(11)	-6(10)	-15(10)
C(59)	104(12)	72(10)	108(11)	-4(8)	24(10)	-10(9)
C(60)	79(10)	137(15)	118(11)	1(10)	9(8)	-6(10)
N(1)	123(10)	123(11)	110(9)	2(8)	25(9)	-13(9)
N(2)	168(16)	181(17)	133(12)	-3(11)	37(11)	47(14)
N(3)	106(10)	138(12)	110(10)	-15(9)	-2(9)	26(9)
N(4)	145(13)	188(16)	81(8)	-28(9)	-12(8)	25(12)
N(5)	191(17)	130(15)	147(14)	-17(12)	74(13)	-2(13)
N(6)	230(20)	135(15)	172(16)	-23(13)	102(16)	-39(14)
N(7)	74(8)	98(10)	107(9)	-16(7)	16(6)	11(8)
N(8)	102(9)	172(14)	78(8)	-3(8)	12(6)	-24(9)
N(9)	109(12)	149(14)	154(11)	34(11)	18(9)	-30(11)
N(10)	210(20)	220(20)	149(13)	58(13)	2(11)	-80(16)
N(11)	103(10)	98(9)	119(9)	-4(8)	36(7)	-18(8)
N(12)	139(13)	161(14)	123(10)	-7(10)	3(8)	34(11)
N(13)	105(10)	87(10)	106(9)	7(8)	21(7)	-11(8)
N(14)	187(17)	129(13)	119(11)	-6(9)	4(11)	8(12)
N(15)	128(11)	92(9)	118(10)	26(8)	32(9)	23(8)
N(16)	146(13)	111(11)	126(11)	23(9)	15(9)	19(10)
N(17)	115(8)	85(7)	110(6)	8(6)	6(6)	8(6)
N(18)	117(8)	91(7)	108(6)	13(6)	6(6)	3(6)
N(19)	70(7)	80(8)	92(7)	-2(6)	2(6)	-1(6)
N(20)	121(11)	81(8)	124(10)	-5(8)	-1(8)	11(8)
Cl(1)	97(3)	97(3)	109(2)	-12(2)	10(2)	-8(2)
Cl(2)	113(3)	108(3)	122(3)	-23(2)	29(2)	3(3)
Cl(3)	98(3)	87(3)	131(3)	9(2)	8(2)	-21(2)
Cl(4)	119(3)	92(3)	136(3)	4(2)	14(2)	-30(3)

## 6 Kristallographische Daten

Sn(1)	91(1)	99(1)	94(1)	8(1)	16(1)	6(1)
Sn(2)	96(1)	102(1)	87(1)	-2(1)	20(1)	6(1)
Sn(3)	119(1)	89(1)	141(1)	2(1)	42(1)	2(1)
Sn(4)	80(1)	98(1)	86(1)	4(1)	12(1)	1(1)
Sn(5)	86(1)	108(1)	103(1)	8(1)	6(1)	-14(1)
Sn(6)	94(1)	97(1)	92(1)	-2(1)	21(1)	-7(1)
Sn(7)	94(1)	86(1)	108(1)	-1(1)	17(1)	6(1)
Sn(8)	105(1)	84(1)	104(1)	6(1)	27(1)	13(1)
Sn(9)	89(1)	91(1)	128(1)	-11(1)	19(1)	0(1)
Sn(10)	86(1)	77(1)	101(1)	-5(1)	14(1)	-11(1)
Te(1)	111(1)	115(1)	99(1)	25(1)	18(1)	11(1)
Te(2)	105(1)	94(1)	104(1)	12(1)	22(1)	13(1)
Te(3)	139(1)	108(1)	122(1)	-15(1)	50(1)	-7(1)
Te(4)	104(1)	111(1)	122(1)	-13(1)	24(1)	-8(1)
Te(5)	102(1)	112(1)	84(1)	2(1)	5(1)	-7(1)
Te(6)	97(1)	119(1)	95(1)	8(1)	25(1)	-2(1)
Te(7)	81(1)	92(1)	101(1)	-5(1)	8(1)	-3(1)
Te(8)	101(1)	97(1)	124(1)	12(1)	23(1)	-3(1)
Te(9)	120(1)	95(1)	107(1)	-2(1)	5(1)	16(1)
Te(10)	90(1)	104(1)	122(1)	1(1)	18(1)	5(1)
Te(11)	104(1)	106(1)	124(1)	-20(1)	37(1)	-12(1)
Te(12)	100(1)	99(1)	122(1)	21(1)	30(1)	10(1)
Sn(11)	201(5)	243(6)	224(6)	53(5)	-11(4)	-60(4)
Cl(5)	121(9)	157(12)	283(14)	22(10)	9(9)	-4(9)
Cl(6)	156(7)	187(10)	375(16)	88(10)	-23(8)	-32(7)
Cl(7)	156(7)	187(10)	375(16)	88(10)	-23(8)	-32(7)
Sn(12)	116(3)	189(5)	186(5)	-7(4)	29(3)	1(3)
Cl(8)	190(20)	188(17)	224(14)	28(12)	28(11)	39(15)
Cl(9)	143(10)	207(15)	235(13)	26(10)	13(8)	-39(10)
Cl(10)	215(16)	196(10)	258(16)	-32(11)	-91(12)	79(13)
Sn(13)	166(4)	162(3)	164(3)	-4(2)	4(2)	-20(3)
Cl(14)	380(30)	135(9)	247(18)	-42(11)	210(20)	-24(11)
Cl(15)	223(12)	117(7)	199(10)	46(7)	85(9)	38(7)
Cl(16)	340(30)	183(19)	212(9)	20(11)	165(14)	93(16)
Sn(14)	138(3)	189(4)	272(5)	42(3)	41(3)	-15(3)
Cl(17)	370(20)	470(40)	280(20)	20(20)	46(19)	-250(20)
Cl(18)	254(18)	149(12)	206(12)	14(11)	110(11)	-57(12)
Cl(19)	320(20)	120(12)	217(17)	24(9)	-35(16)	65(14)

**Details zur Verfeinerung von 20·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>**

Ein Teil eines organischen Liganden an Sn5 ist (C26, C27, C28) fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Lagen mit Besetzungsfaktoren von 0.545(18)/0.455(18) verfeinert. Die Fehlordnung entspricht einer Drehung der CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppe um etwa 60° in Richtung der C–Sn-Bindungsachse. Ebenso sind beide [SnCl<sub>3</sub>]<sup>–</sup>-Anionen fehlgeordnet. In beiden Fällen wurde die Fehlordnung in zwei Lagen beschrieben. Die Splitpositionen des ersten Anions wurde durch die Atome Sn11, Cl5, Cl6 und Cl7 mit einem Besetzungsfaktor von 0.516(8) beschrieben, die zweite Splitposition durch die Atome Sn12, Cl8, Cl9 und Cl10 mit einem Besetzungsfaktor von 0.484(8). Das zweite Anion wurde durch die Splitpositionen der Atome Sn12, Cl14, Cl15 und Cl16 mit einem Besetzungsfaktor von 0.509(5) und Sn13, Cl14, Cl15 und Cl16 mit einem Besetzungsfaktor von 0.491(5) beschrieben. Innerhalb der fehlgeordneten Einheiten wurde der *Restraint* SADI für äquivalente Atompaaire verwendet. Ebenso wurden die thermischen Auslenkungsparameter der fehlgeordneten Teile sowie angrenzender C- und N-Atome durch SIMU und DELU *Restraints* verfeinert. Zusätzlich wurden die thermischen Auslenkungsparameter einiger organischer Substituenten durch Verwendung der *Restraints* SIMU und DELU verfeinert. Die beschriebenen kokristallisierenden Lösungsmittelmoleküle Dichlormethan wurden isotrop verfeinert.

Die Position der durch SQUEEZE beschriebenen Lücke ist 0,0,0.5. Das Volumen beträgt 1117 Å<sup>3</sup> bei 325 entfernten Elektronen. Dies korreliert mit zwei Molekülen Dichlormethan pro Formeleinheit.

Ausgewählte Strukturparameter in Å und °: C19–Sn4: 2.167(13), C25–Sn5: 2.174(14), C31–Sn6: 2.215(17), C37–Sn7: 2.154(15), C43–Sn8: 2.217(15), C49–Sn9: 2.200(19), N7–Sn4: 2.369(12), N9–Sn5: 2.369(15), N11–Sn6: 2.355(14), N13–Sn7: 2.371(13), N15–Sn8: 2.373(13), N17–Sn9: 2.360(13), Sn4–Te7: 2.7516(14), Sn4–Te5: 2.9416(14), Sn4–Te6: 2.7590(14), Sn5–Te5: 2.8909(15), Sn5–Te6: 2.7531(16), Sn5–Te8: 2.7507(16), Sn6–Te5: 2.9550(16), Sn6–Te7: 2.7558(15), Sn6–Te8: 2.7491(15), Sn7–Te9: 2.9357(16), Sn7–Te10: 2.7537(15), Sn7–Te11: 2.7421(15), Sn8–Te9: 2.9317(16), Sn9–Te9: 2.9237(16), Sn9–Te11: 2.7434(16), Sn9–Te12: 2.7652(16); N7–Sn4–Te5: 173.7(3), N9–Sn5–Te5: 176.2(4), N11–Sn6–Te5: 175.4(3), N13–Sn7–Te9: 176.3(4), N15–Sn8–Te9: 175.2(4), N17–Sn9–Te9: 173.5(4).

6.20 [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>] (21)

Verbindung **21** kristallisierte in Form roter Nadeln. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. N–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Sie wurden mit dem *Restraint* DFIX 0.88 und  $n = 1.5$  verfeinert. Die Atome Te3 und Te4 befinden sich auf speziellen Positionen und besitzen deshalb einen Besetzungsfaktor von 0.5.

Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>52</sub> N <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub> Te <sub>6</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>−1</sup>	1693.10
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.24·0.01·0.01
Kristallsystem	orthorhomisch
Raumgruppe	<i>Ccca</i>
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	15.5522(5), 24.9456(9), 22.7771(8)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 90, 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	8836.6(5)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	8
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>−3</sup>	2.545
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>−1</sup>	6.144
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.521/0.955
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.36–53.54
Gemessene Reflexe	27617
Unabhängige Reflexe	4702 ( $R_{int} = 0.1471$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3199
Anzahl der verfeinerten Parameter	209 (4 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.052/0.078
GooF (für alle Reflexe)	0.960
Maximale Restelektronendichte / e <sup>−</sup> ·Å <sup>−3</sup>	1.06/−1.24
CCDC	1059627

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	$U_{eq/iso}$
C(1)	3194(8)	3449(4)	8192(4)	22(2)
C(2)	3975(8)	3197(4)	7920(4)	27(3)
C(3)	3412(7)	3633(5)	8818(4)	24(2)
C(4)	2459(8)	3050(4)	8187(4)	27(2)
C(5)	1579(8)	3283(5)	8305(4)	30(3)
C(6)	832(9)	2909(5)	8413(6)	41(3)
C(7)	3398(6)	3506(4)	5543(4)	18(2)
C(8)	3938(8)	3137(4)	5944(5)	30(3)
C(9)	2577(8)	3238(5)	5369(5)	29(3)
C(10)	3929(8)	3651(5)	4994(5)	28(3)
C(11)	4681(8)	4019(4)	5093(4)	24(2)
C(12)	5446(8)	3956(5)	4705(5)	32(3)
H(1)	280(60)	3860(50)	8170(50)	49
H(2)	580(90)	4340(30)	8200(60)	49
H(3)	5490(80)	4850(50)	5300(30)	51
H(4)	5130(90)	4890(50)	5960(30)	51
N(1)	1498(6)	3783(4)	8255(4)	26(2)
N(2)	711(7)	4026(4)	8347(4)	33(2)
N(3)	4586(6)	4356(4)	5507(3)	24(2)
N(4)	5229(7)	4735(4)	5621(4)	34(2)
Sn(1)	2763(1)	4153(1)	7688(1)	18(1)
Sn(2)	3164(1)	4246(1)	6041(1)	17(1)
Te(1)	1751(1)	3882(1)	6753(1)	21(1)
Te(2)	4158(1)	4503(1)	6984(1)	19(1)
Te(3)	2500	5000	8441(1)	23(1)
Te(4)	2500	5000	5272(1)	18(1)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	31(6)	18(5)	16(4)	-3(4)	-12(5)	4(5)
C(2)	36(7)	20(5)	25(5)	8(4)	11(5)	-1(5)
C(3)	27(7)	34(6)	13(4)	0(4)	-4(4)	3(5)
C(4)	31(6)	27(5)	22(4)	1(4)	4(5)	-17(5)
C(5)	33(7)	39(7)	17(5)	-2(4)	-3(4)	-16(6)
C(6)	31(7)	46(8)	46(7)	-8(6)	10(6)	-24(6)
C(7)	12(5)	26(6)	14(4)	4(4)	0(4)	4(4)
C(8)	38(7)	19(5)	33(5)	5(5)	1(5)	9(5)
C(9)	27(7)	30(6)	30(5)	-6(4)	10(5)	-10(5)
C(10)	31(7)	33(6)	20(5)	-1(4)	5(5)	8(5)
C(11)	27(6)	27(6)	18(5)	12(4)	-1(4)	8(5)
C(12)	35(8)	38(7)	23(5)	-1(5)	4(5)	6(6)
N(1)	16(5)	39(6)	22(4)	-6(4)	9(4)	1(4)
N(2)	19(5)	52(7)	28(5)	-2(4)	4(4)	4(5)
N(3)	28(5)	28(5)	15(4)	5(3)	-1(4)	1(4)
N(4)	45(7)	36(6)	22(4)	-4(4)	3(5)	-19(5)
Sn(1)	21(1)	22(1)	11(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
Sn(2)	19(1)	21(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
Te(1)	19(1)	32(1)	14(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
Te(2)	19(1)	26(1)	12(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
Te(3)	34(1)	24(1)	11(1)	0	0	6(1)
Te(4)	20(1)	22(1)	11(1)	0	0	1(1)



6.21  $[(R^5Sn)_3Te_4][SnCl_3] \cdot C_6H_{14}$  (**22**· $C_6H_{14}$ )

Verbindung **22** kristallisierte in Form roter Nadeln. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Das kokristallisierende Lösungsmittel, welches als *n*-Hexan interpretiert wird, ist stark fehlgeordnet. Aus diesem Grund wurde die Verfeinerung mit den lösungsmittelfreien Reflexdaten unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt.<sup>[153]</sup> Die Position der durch SQUEEZE beschriebenen Lücke ist 0,0,0.5. Das Volumen beträgt  $398 \text{ \AA}^3$  bei insgesamt 142 entfernten Elektronen.

Summenformel	$C_{42}H_{65}Cl_3Sn_4Te_4$
Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	1745.33
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.50·0.04·0.03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen $a, b, c$ / $\text{\AA}$	11.4360(5), 21.7536(7), 22.6477(9)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / $^\circ$	90, 98.917(3), 90
Zellvolumen $V$ / $\text{\AA}^3$	5566.1(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.083
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}K_\alpha)$ / $\text{mm}^{-1}$	4.001
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.240/0.889
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / $^\circ$	2.62–53.52
Gemessene Reflexe	44985
Unabhängige Reflexe	11783 ( $R_{int} = 0.0798$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	7236
Anzahl der verfeinerten Parameter	487 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.031/0.057
GooF (für alle Reflexe)	0.832
Maximale Restelektronendichte / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.98/–0.61
CCDC	1059628

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	6313(6)	5566(3)	3770(3)	45(2)
C(2)	6661(6)	5739(3)	4427(3)	54(2)
C(3)	7020(6)	5935(3)	3373(3)	52(2)
C(4)	4987(5)	5662(3)	3582(3)	44(2)
C(5)	4437(5)	5305(3)	3045(3)	40(2)
C(6)	3375(6)	5567(3)	2662(3)	50(2)
C(7)	4716(6)	4555(3)	1899(3)	49(2)
C(8)	5268(7)	5101(3)	1777(3)	59(2)
C(9)	5621(8)	5197(4)	1223(4)	72(2)
C(10)	5381(8)	4765(4)	784(4)	78(3)
C(11)	4746(8)	4232(4)	889(4)	75(2)
C(12)	4438(7)	4117(3)	1448(3)	61(2)
C(13)	8662(5)	3283(3)	5656(3)	38(1)
C(14)	7857(6)	3650(3)	5991(3)	47(2)
C(15)	9920(5)	3551(3)	5776(3)	49(2)
C(16)	8691(5)	2610(3)	5816(3)	42(2)
C(17)	7626(5)	2233(3)	5556(3)	38(1)
C(18)	7409(6)	1648(3)	5861(3)	51(2)
C(19)	4930(5)	2232(3)	4999(3)	40(2)
C(20)	4831(6)	2425(3)	5576(3)	44(2)
C(21)	3707(7)	2491(3)	5736(3)	57(2)
C(22)	2701(7)	2380(4)	5333(4)	66(2)
C(23)	2804(6)	2199(4)	4768(4)	74(2)
C(24)	3885(6)	2120(3)	4591(3)	57(2)
C(25)	11255(5)	4060(3)	3328(3)	41(2)
C(26)	12150(5)	3635(3)	3689(3)	49(2)
C(27)	11454(6)	4728(3)	3548(3)	51(2)
C(28)	11304(6)	4022(3)	2656(3)	47(2)
C(29)	10809(5)	3437(3)	2360(3)	39(2)
C(30)	11155(6)	3262(3)	1773(3)	53(2)
C(31)	10172(6)	2047(3)	2609(3)	43(2)
C(32)	11415(6)	2022(3)	2772(3)	50(2)
C(33)	11952(6)	1476(3)	2967(3)	55(2)
C(34)	11319(6)	953(3)	3004(3)	57(2)
C(35)	10101(7)	969(3)	2843(3)	58(2)
C(36)	9523(6)	1512(3)	2656(3)	47(2)
N(1)	4893(4)	4780(2)	2955(2)	40(1)
N(2)	4367(4)	4420(2)	2465(2)	44(1)
N(3)	7012(4)	2438(2)	5073(2)	39(1)
N(4)	6029(4)	2090(2)	4804(2)	38(1)
N(5)	10058(4)	3143(2)	2624(2)	36(1)
N(6)	9569(4)	2581(2)	2370(2)	41(1)

6.21  $[(R^5Sn)_3Te_4]/[SnCl_3] \cdot C_6H_{14}$  (**22**· $C_6H_{14}$ )

Sn(1)	6691(1)	4594(1)	3632(1)	36(1)
Sn(2)	7910(1)	3333(1)	4709(1)	35(1)
Sn(3)	9490(1)	3731(1)	3436(1)	35(1)
Sn(4)	6106(1)	2694(1)	2995(1)	39(1)
Te(1)	8962(1)	4495(1)	4413(1)	38(1)
Te(2)	5643(1)	3730(1)	4278(1)	38(1)
Te(3)	7613(1)	4182(1)	2642(1)	37(1)
Te(4)	9113(1)	2633(1)	3983(1)	37(1)
Cl(1)	4004(1)	2918(1)	2551(1)	54(1)
Cl(2)	5566(2)	1664(1)	3372(1)	52(1)
Cl(3)	6618(1)	2259(1)	2041(1)	44(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	47(4)	40(4)	50(4)	-5(3)	13(3)	-2(3)
C(2)	55(4)	46(4)	60(5)	-7(4)	7(4)	5(3)
C(3)	54(4)	47(4)	59(5)	4(3)	17(4)	-1(3)
C(4)	49(4)	35(3)	47(4)	-4(3)	9(3)	9(3)
C(5)	40(3)	42(4)	43(4)	4(3)	19(3)	-1(3)
C(6)	44(4)	49(4)	60(4)	17(3)	17(3)	14(3)
C(7)	47(4)	55(4)	43(4)	3(4)	5(3)	22(3)
C(8)	70(5)	60(5)	50(5)	12(4)	22(4)	17(4)
C(9)	98(6)	67(5)	58(5)	7(4)	30(5)	20(5)
C(10)	111(7)	74(6)	54(5)	0(5)	26(5)	21(5)
C(11)	100(7)	67(6)	58(6)	-12(5)	12(5)	13(5)
C(12)	77(5)	52(4)	53(5)	-8(4)	2(4)	25(4)
C(13)	32(3)	44(4)	40(4)	-2(3)	10(3)	1(3)
C(14)	53(4)	51(4)	37(4)	-7(3)	9(3)	-15(3)
C(15)	34(3)	66(4)	43(4)	6(3)	-6(3)	-13(3)
C(16)	35(3)	53(4)	36(4)	2(3)	5(3)	0(3)
C(17)	42(3)	46(4)	29(3)	2(3)	12(3)	2(3)
C(18)	56(4)	52(4)	45(4)	7(3)	10(3)	3(3)
C(19)	39(3)	36(3)	45(4)	3(3)	10(3)	-4(3)
C(20)	51(4)	43(4)	39(4)	0(3)	13(3)	3(3)
C(21)	61(5)	51(4)	65(5)	3(4)	31(4)	4(4)
C(22)	48(4)	76(5)	79(6)	7(5)	29(4)	4(4)
C(23)	38(4)	108(7)	76(6)	15(5)	5(4)	5(4)
C(24)	44(4)	76(5)	49(4)	7(4)	6(3)	2(4)
C(25)	34(3)	46(4)	44(4)	-6(3)	10(3)	-8(3)
C(26)	31(3)	71(5)	45(4)	-11(4)	8(3)	-2(3)

## 6 Kristallographische Daten

C(27)	44(4)	55(4)	58(4)	-9(4)	16(3)	-18(3)
C(28)	41(4)	54(4)	50(4)	2(3)	17(3)	-10(3)
C(29)	25(3)	57(4)	35(3)	5(3)	10(3)	4(3)
C(30)	37(3)	86(5)	39(4)	-2(4)	12(3)	-4(4)
C(31)	42(4)	50(4)	40(4)	-13(3)	14(3)	-6(3)
C(32)	45(4)	54(4)	54(4)	-14(4)	15(3)	-3(3)
C(33)	39(4)	58(5)	65(5)	-15(4)	3(4)	7(4)
C(34)	50(4)	49(4)	69(5)	-7(4)	4(4)	9(4)
C(35)	60(5)	52(4)	64(5)	-10(4)	14(4)	-9(4)
C(36)	44(4)	55(4)	43(4)	-1(3)	6(3)	-2(3)
N(1)	39(3)	42(3)	39(3)	-1(2)	10(2)	2(2)
N(2)	35(3)	57(3)	40(3)	-9(3)	5(2)	1(3)
N(3)	41(3)	44(3)	33(3)	1(2)	7(2)	0(2)
N(4)	33(3)	37(3)	44(3)	-3(2)	5(2)	-4(2)
N(5)	25(2)	49(3)	34(3)	0(2)	5(2)	-1(2)
N(6)	38(3)	46(3)	38(3)	-7(3)	1(2)	-7(3)
Sn(1)	34(1)	37(1)	37(1)	-1(1)	9(1)	0(1)
Sn(2)	31(1)	45(1)	31(1)	0(1)	7(1)	0(1)
Sn(3)	28(1)	43(1)	36(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
Sn(4)	36(1)	43(1)	40(1)	-4(1)	9(1)	-2(1)
Te(1)	35(1)	44(1)	37(1)	-5(1)	7(1)	-5(1)
Te(2)	30(1)	45(1)	38(1)	2(1)	9(1)	0(1)
Te(3)	34(1)	44(1)	35(1)	1(1)	8(1)	2(1)
Te(4)	35(1)	42(1)	37(1)	0(1)	11(1)	2(1)
Cl(1)	35(1)	61(1)	67(1)	0(1)	9(1)	2(1)
Cl(2)	70(1)	45(1)	45(1)	-1(1)	19(1)	-5(1)
Cl(3)	42(1)	53(1)	39(1)	-2(1)	12(1)	1(1)

---

6.22  $[(R^5Sn)_4Te_6] \cdot 3CH_2Cl_2$  (**23**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **23**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form roter Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. N–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und frei im Raum mit  $n = 1.5$  verfeinert. Ein kokristallisierendes Dichlormethanmolekül (C26, Cl3, Cl4) liegt an einem Inversionszentrum besitzt deshalb einen Besetzungsfaktor von 0.5.

Summenformel	C <sub>51</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>8</sub> Sn <sub>4</sub> Te <sub>6</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	2252.24
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.60·0.60·0.32
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	12.6218(8), 12.7680(8), 12.9379(8)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	74.290(5), 79.858(5), 61.521(4)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1761.52(19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.123
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	4.102
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.062/0.271
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.28–53.54
Gemessene Reflexe	16048
Unabhängige Reflexe	7443 ( $R_{int} = 0.0826$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	5856
Anzahl der verfeinerten Parameter	364 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.054/0.142
GooF (für alle Reflexe)	0.976
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	2.07/–2.19
CCDC	1059629

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	7481(6)	4210(6)	-1895(5)	39(1)
C(2)	6638(7)	4867(7)	-1024(6)	46(2)
C(3)	6782(7)	3939(7)	-2563(6)	50(2)
C(4)	8135(7)	4909(6)	-2617(5)	45(2)
C(5)	8915(7)	5151(6)	-2040(5)	41(2)
C(6)	8461(8)	6354(7)	-1755(7)	51(2)
C(7)	11925(7)	3539(6)	-1237(5)	41(2)
C(8)	12767(7)	3878(7)	-1048(6)	47(2)
C(9)	13944(7)	3025(8)	-867(6)	50(2)
C(10)	14321(7)	1812(8)	-874(6)	49(2)
C(11)	13505(7)	1481(7)	-1091(6)	45(2)
C(12)	12293(7)	2328(6)	-1259(5)	43(2)
C(13)	6947(6)	1874(7)	2807(6)	46(2)
C(14)	6525(7)	3269(7)	2464(6)	52(2)
C(15)	5983(9)	1548(10)	2648(9)	70(3)
C(16)	7333(8)	1376(8)	3940(6)	57(2)
C(17)	8222(7)	1707(7)	4219(6)	51(2)
C(18)	7810(10)	2507(13)	5005(10)	109(6)
C(19)	11315(9)	1018(8)	3696(6)	56(2)
C(20)	12123(10)	1281(8)	4081(7)	63(2)
C(21)	13319(11)	770(11)	3770(7)	74(3)
C(22)	13738(12)	-8(18)	3070(11)	122(6)
C(23)	12957(13)	-270(20)	2718(12)	143(8)
C(24)	11781(10)	206(11)	3031(8)	76(3)
H(1)	10600(100)	5080(100)	-1350(80)	71
H(2)	9950(110)	2110(110)	4520(100)	71
N(1)	9968(6)	4247(5)	-1841(4)	43(1)
N(2)	10727(6)	4410(6)	-1330(5)	47(2)
N(3)	9291(6)	1282(6)	3757(5)	51(2)
N(4)	10093(7)	1615(7)	3993(6)	64(2)
Sn(1)	8858(1)	2418(1)	-1087(1)	38(1)
Sn(2)	8517(1)	1017(1)	1710(1)	38(1)
Te(1)	7639(1)	1076(1)	-122(1)	42(1)
Te(2)	9756(1)	2342(1)	737(1)	40(1)
Te(3)	10364(1)	1401(1)	-2739(1)	41(1)
C(25)	3710(30)	3180(20)	6291(12)	235(17)
Cl(1)	3554(7)	2389(8)	5505(4)	211(3)
Cl(2)	4316(4)	4085(4)	5577(4)	128(2)
C(26)	847(15)	4444(18)	5452(14)	64(5)
Cl(3)	-161(6)	4374(7)	4679(4)	75(2)
Cl(4)	555(8)	5759(5)	5617(5)	83(2)

6.22  $[(R^5Sn)_4Te_6] \cdot 3CH_2Cl_2$  (**23**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	33(3)	40(3)	44(3)	-13(3)	-3(3)	-14(3)
C(2)	37(4)	53(4)	46(4)	-20(3)	-1(3)	-14(3)
C(3)	43(4)	63(5)	45(4)	-20(3)	-9(3)	-19(4)
C(4)	50(4)	42(3)	37(3)	-7(3)	-9(3)	-16(3)
C(5)	48(4)	40(3)	34(3)	-6(3)	-4(3)	-20(3)
C(6)	52(5)	42(4)	58(4)	-11(3)	-6(3)	-20(3)
C(7)	46(4)	48(4)	35(3)	-8(3)	-2(3)	-26(3)
C(8)	55(4)	46(4)	47(4)	-16(3)	-1(3)	-25(3)
C(9)	49(4)	64(5)	47(4)	-18(3)	-1(3)	-32(4)
C(10)	42(4)	65(5)	47(4)	-16(3)	2(3)	-29(4)
C(11)	47(4)	47(4)	45(4)	-8(3)	-2(3)	-25(3)
C(12)	44(4)	45(4)	43(3)	-13(3)	1(3)	-22(3)
C(13)	35(4)	51(4)	51(4)	-26(3)	7(3)	-15(3)
C(14)	47(4)	53(4)	51(4)	-22(3)	-2(3)	-12(4)
C(15)	58(5)	86(7)	89(6)	-48(6)	28(5)	-47(5)
C(16)	69(6)	54(4)	43(4)	-18(3)	12(4)	-24(4)
C(17)	52(5)	53(4)	37(3)	-14(3)	-4(3)	-12(4)
C(18)	60(6)	141(11)	116(9)	-99(9)	-29(6)	8(7)
C(19)	76(6)	61(5)	37(3)	-4(3)	-12(4)	-36(4)
C(20)	85(7)	60(5)	51(4)	-1(4)	-25(4)	-37(5)
C(21)	90(8)	108(8)	50(5)	1(5)	-13(5)	-71(7)
C(22)	78(8)	241(19)	103(9)	-110(11)	46(7)	-96(11)
C(23)	99(10)	290(20)	130(11)	-153(15)	61(9)	-131(14)
C(24)	78(7)	118(9)	66(5)	-52(6)	19(5)	-63(6)
N(1)	52(4)	43(3)	37(3)	-8(2)	-7(2)	-25(3)
N(2)	51(4)	43(3)	51(3)	-12(3)	-10(3)	-21(3)
N(3)	62(4)	55(4)	41(3)	-17(3)	-2(3)	-25(3)
N(4)	58(5)	68(5)	70(4)	-32(4)	-19(4)	-18(4)
Sn(1)	38(1)	41(1)	38(1)	-14(1)	-1(1)	-18(1)
Sn(2)	39(1)	42(1)	38(1)	-15(1)	1(1)	-19(1)
Te(1)	45(1)	48(1)	43(1)	-14(1)	-4(1)	-25(1)
Te(2)	42(1)	45(1)	39(1)	-15(1)	0(1)	-22(1)
Te(3)	43(1)	44(1)	37(1)	-14(1)	0(1)	-19(1)
C(25)	540(50)	260(30)	67(8)	-43(12)	30(17)	-330(30)
Cl(1)	289(8)	365(10)	126(4)	-126(5)	33(4)	-241(8)
Cl(2)	117(3)	92(2)	145(3)	-1(2)	33(3)	-49(2)
C(26)	43(9)	81(12)	53(9)	-32(9)	6(7)	-9(9)
Cl(3)	84(4)	95(4)	59(3)	-18(3)	-1(2)	-51(3)
Cl(4)	118(6)	68(3)	78(4)	-25(3)	19(4)	-57(4)

6.23 [(R<sup>6</sup>Sn)<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>] (24)

Verbindung **24** kristallisierte in Form gelber Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. Das N–H-Proton wurde auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und frei im Raum mit  $n = 1.5$  verfeinert.

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>34</sub> N <sub>6</sub> S <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	987.29
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.20·0.04·0.03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	8.0349(3), 10.4031(6), 20.4275(13)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 101.565(4), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1672.83(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.930
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo}_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	3.353
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.603/0.895
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.08–53.64
Gemessene Reflexe	11108
Unabhängige Reflexe	3537 ( $R_{int} = 0.0958$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2628
Anzahl der verfeinerten Parameter	178 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.053/0.144
GooF (für alle Reflexe)	1.016
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.10/–2.30
CCDC	1059630



Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	3907(8)	2833(7)	4165(4)	54(2)
C(2)	2609(9)	2881(7)	4612(5)	64(2)
C(3)	5072(11)	4008(7)	4278(6)	78(3)
C(4)	3066(9)	2694(7)	3429(4)	57(2)
C(5)	4250(8)	2250(7)	2979(4)	50(2)
C(6)	3957(10)	2636(9)	2267(4)	73(3)
C(7)	8077(7)	734(6)	3355(3)	37(1)
C(8)	9787(8)	294(6)	2476(3)	40(1)
C(9)	8982(9)	1068(6)	1957(3)	44(2)
C(10)	9510(10)	1066(6)	1347(4)	50(2)
C(11)	10766(12)	276(9)	1240(4)	77(3)
C(12)	11503(16)	-537(13)	1756(4)	124(5)
C(13)	11079(14)	-513(11)	2364(4)	92(4)
H(1)	10300(90)	-100(70)	3480(40)	60
N(1)	5499(6)	1562(5)	3279(3)	42(1)
N(2)	6736(7)	1127(5)	2938(3)	44(1)
N(3)	9440(6)	264(5)	3123(3)	40(1)
S(1)	8420(2)	714(2)	4238(1)	44(1)
Sn(1)	5478(1)	1102(1)	4375(1)	40(1)
Te(1)	3585(1)	-1091(1)	4203(1)	43(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	48(3)	38(4)	82(5)	-5(3)	27(4)	5(3)
C(2)	52(4)	50(4)	99(6)	-11(4)	35(4)	7(3)
C(3)	60(5)	44(4)	143(9)	-21(5)	46(5)	-5(3)
C(4)	49(4)	46(4)	80(5)	20(4)	22(4)	7(3)
C(5)	40(3)	44(4)	72(5)	19(3)	23(3)	0(3)
C(6)	56(4)	92(7)	74(5)	46(5)	19(4)	10(4)
C(7)	38(3)	38(3)	38(3)	1(3)	15(2)	-9(3)
C(8)	51(3)	39(3)	29(3)	-3(2)	7(2)	2(3)
C(9)	48(4)	41(4)	47(4)	2(3)	18(3)	-1(3)
C(10)	67(4)	43(4)	42(4)	9(3)	18(3)	11(3)
C(11)	109(7)	89(6)	39(4)	6(4)	28(4)	51(5)
C(12)	174(11)	156(10)	51(5)	16(6)	48(6)	129(10)
C(13)	143(9)	105(7)	37(4)	9(5)	37(5)	71(7)
N(1)	35(3)	43(3)	50(3)	7(3)	13(2)	1(2)
N(2)	39(3)	43(3)	54(3)	9(2)	21(3)	0(2)
N(3)	41(3)	41(3)	38(3)	3(2)	11(2)	1(2)
S(1)	40(1)	55(1)	41(1)	3(1)	17(1)	1(1)
Sn(1)	40(1)	37(1)	47(1)	-2(1)	19(1)	-2(1)
Te(1)	48(1)	42(1)	46(1)	-8(1)	22(1)	-7(1)

6.24  $[\{(\text{HR}^6)\text{Sn}\}_4\text{Te}_6]\cdot 2\text{MeOH}$  (25·2MeOH)

Verbindung **25·2MeOH** kristallisierte in Form roter Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. N–H- und O–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und frei im Raum mit  $n = 1.5$  verfeinert. Der organische Substituent an Sn2 ist fehlgeordnet (C15 bis C19). Die Fehlordnung wurde in zwei Positionen modelliert mit Besetzungsfaktoren von 0.796(9)/0.204(9). Innerhalb der fehlgeordneten Teile wurden SIMU, DELU und SADI *Restraints* verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{S}_4\text{Sn}_4\text{Te}_6$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2297.90
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.08·0.08·0.03
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	11.2842(3), 13.4743(3), 24.4757(7)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 102.777(2), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	3629.30(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.103
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ / $\text{mm}^{-1}$	3.885
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.489/0.890
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.42–53.48
Gemessene Reflexe	31932
Unabhängige Reflexe	7688 ( $R_{\text{int}} = 0.0471$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6808
Anzahl der verfeinerten Parameter	429 (31 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.039/0.099
GooF (für alle Reflexe)	1.069
Maximale Restelektronendichte / $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$	1.54/–1.32
CCDC	1059631

6.24 [ $\{(HR^6)Sn\}_4Te_6$ ] $\cdot 2MeOH$  (**25** $\cdot 2MeOH$ )

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	7857(5)	3513(4)	3981(2)	33(1)
C(2)	7038(6)	2851(5)	3552(3)	45(2)
C(3)	8665(5)	2886(5)	4438(3)	42(2)
C(4)	8648(6)	4210(5)	3717(3)	38(1)
C(5)	7924(6)	4863(5)	3268(3)	38(1)
C(6)	7912(8)	4644(7)	2674(3)	58(2)
C(7)	6247(7)	7069(5)	3214(3)	44(2)
C(8)	6653(8)	8318(6)	3968(3)	54(2)
C(9)	5559(8)	8606(6)	4048(3)	54(2)
C(10)	5436(10)	9523(6)	4307(3)	63(2)
C(11)	6431(12)	10130(8)	4469(4)	84(3)
C(12)	7546(12)	9830(9)	4383(6)	102(4)
C(13)	7671(10)	8932(9)	4134(5)	88(3)
C(14)	2788(6)	2224(5)	3902(3)	37(1)
C(15A)	3681(8)	1818(7)	3582(4)	43(2)
C(16A)	2724(8)	1489(6)	4391(4)	43(2)
C(17A)	1502(7)	2404(6)	3565(3)	39(2)
C(18A)	1465(7)	3129(7)	3088(3)	39(2)
C(19A)	1505(11)	2703(9)	2522(4)	62(3)
C(15B)	3600(30)	1410(20)	3946(15)	40(8)
C(16B)	1530(30)	2000(20)	3986(14)	38(3)
C(17B)	2500(20)	2490(20)	3247(8)	38(6)
C(18B)	1770(30)	3360(20)	2988(11)	39(2)
C(19B)	1530(50)	3180(30)	2379(9)	62(3)
C(20)	1275(8)	5697(7)	2867(3)	61(2)
C(21)	1349(8)	6879(7)	3626(3)	64(2)
C(22)	520(9)	6985(8)	3950(4)	82(4)
C(23)	650(12)	7995(8)	4245(5)	88(3)
C(24)	1343(13)	8757(9)	4094(5)	96(4)
C(25)	2099(12)	8585(8)	3717(5)	90(3)
C(26)	2093(9)	7624(7)	3469(4)	73(3)
C(27)	3923(9)	5407(7)	2073(4)	71(2)
H(1)	5060(110)	4530(30)	2070(50)	95
H(2)	6150(70)	6010(70)	2735(18)	65
H(3)	7340(60)	6940(50)	3860(40)	73
N(1)	7357(5)	5569(4)	3452(2)	38(1)
N(2)	6590(6)	6163(4)	3056(2)	43(1)
N(3)	6817(6)	7376(5)	3722(2)	49(1)
N(4)	1426(5)	4030(4)	3232(2)	40(1)
N(5)	1353(7)	4674(6)	2772(3)	62(2)
N(6)	1323(7)	5941(5)	3407(3)	59(2)
O(1)	5094(6)	5115(5)	2168(2)	64(2)

## 6 Kristallographische Daten

S(1)	5179(2)	7708(2)	2760(1)	56(1)
S(2)	1118(3)	6459(2)	2321(1)	89(1)
Sn(1)	6643(1)	4388(1)	4387(1)	28(1)
Sn(2)	3581(1)	3588(1)	4329(1)	28(1)
Te(1)	4490(1)	4929(1)	3687(1)	30(1)
Te(2)	5725(1)	3054(1)	5041(1)	31(1)
Te(3)	8079(1)	5736(1)	5080(1)	30(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	34(3)	36(3)	34(3)	-4(2)	15(2)	6(2)
C(2)	44(4)	48(4)	47(4)	-19(3)	21(3)	-7(3)
C(3)	30(3)	45(4)	54(4)	11(3)	16(3)	10(3)
C(4)	32(3)	50(4)	36(3)	-4(3)	16(3)	2(3)
C(5)	34(3)	44(3)	37(3)	-4(3)	14(3)	-1(3)
C(6)	69(5)	69(5)	41(4)	-1(4)	23(4)	15(4)
C(7)	54(4)	44(4)	35(3)	-1(3)	14(3)	3(3)
C(8)	71(5)	50(4)	39(4)	-4(3)	9(3)	8(4)
C(9)	77(5)	48(4)	41(4)	0(3)	18(4)	5(4)
C(10)	97(7)	53(5)	40(4)	-2(3)	22(4)	21(5)
C(11)	120(9)	62(6)	65(6)	-23(5)	6(6)	13(6)
C(12)	103(9)	80(8)	117(10)	-44(7)	11(8)	-13(7)
C(13)	75(6)	91(8)	94(8)	-44(6)	8(6)	-3(6)
C(14)	37(3)	34(3)	42(3)	-7(3)	11(3)	-2(2)
C(15A)	46(5)	46(5)	37(4)	-18(4)	8(4)	5(4)
C(16A)	50(5)	35(4)	43(4)	-2(3)	8(4)	-6(3)
C(17A)	35(4)	44(4)	35(4)	-6(3)	3(3)	-8(3)
C(18A)	24(4)	71(6)	24(3)	-6(3)	7(3)	7(4)
C(19A)	71(6)	81(9)	33(5)	-1(5)	11(5)	8(7)
C(15B)	38(16)	31(16)	50(20)	-15(14)	13(14)	-1(12)
C(16B)	37(5)	33(6)	44(6)	-8(6)	10(5)	-5(6)
C(17B)	37(14)	37(15)	47(10)	-10(11)	24(12)	2(12)
C(18B)	24(4)	71(6)	24(3)	-6(3)	7(3)	7(4)
C(19B)	71(6)	81(9)	33(5)	-1(5)	11(5)	8(7)
C(20)	58(5)	75(6)	48(4)	4(4)	12(4)	-1(4)
C(21)	68(5)	70(6)	45(4)	9(4)	-9(4)	-2(4)
C(22)	98(7)	89(7)	79(6)	57(5)	62(6)	67(6)
C(23)	115(9)	71(7)	78(7)	9(5)	19(6)	19(6)
C(24)	141(11)	67(7)	68(6)	-3(5)	-3(7)	11(7)
C(25)	125(10)	64(6)	71(6)	11(5)	4(7)	6(6)
C(26)	67(5)	72(6)	75(6)	24(5)	2(5)	-12(5)
C(27)	87(7)	68(6)	58(5)	3(4)	17(5)	14(5)

6.24 [ $\{(HR^6)Sn\}_4Te_6$ )]·2MeOH (**25**·2MeOH)

N(1)	37(3)	47(3)	31(2)	3(2)	12(2)	5(2)
N(2)	53(3)	41(3)	36(3)	-2(2)	12(3)	8(3)
N(3)	59(4)	46(3)	40(3)	-7(3)	6(3)	10(3)
N(4)	36(3)	43(3)	47(3)	6(2)	18(2)	1(2)
N(5)	68(4)	74(5)	45(4)	2(3)	19(3)	3(4)
N(6)	64(4)	61(4)	55(4)	18(3)	19(3)	5(3)
O(1)	85(4)	62(4)	44(3)	-5(3)	16(3)	-19(3)
S(1)	73(1)	54(1)	38(1)	-1(1)	4(1)	17(1)
S(2)	114(2)	90(2)	61(1)	25(1)	17(1)	-4(2)
Sn(1)	25(1)	34(1)	25(1)	-3(1)	8(1)	1(1)
Sn(2)	28(1)	34(1)	26(1)	-2(1)	9(1)	0(1)
Te(1)	28(1)	40(1)	24(1)	2(1)	7(1)	2(1)
Te(2)	31(1)	37(1)	25(1)	2(1)	7(1)	1(1)
Te(3)	26(1)	39(1)	27(1)	-5(1)	9(1)	-2(1)

---

6.25  $[(\text{HR}^7)\text{Sn}_2\text{TeCl}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $26\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Verbindung  $26\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. Die Qualität des Datensatzes ist limitiert. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Äquivalente Reflexe wurden zusammengefasst. SIMU und DELU *Restraints* wurden für die Atompaaire Sn1, C1 und C1, O13 verwendet, um physikalisch sinnvolle thermische Auslenkungsparameter zu erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}_5\text{N}_4\text{OSn}_2\text{Te}$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	807.61
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.12·0.12·0.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	7.2831(5), 22.8035(14), 15.2834(12)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 91.845(6), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2537.0(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.114
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}_\alpha)$ / $\text{mm}^{-1}$	3.635
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.669/0.965
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.20–50.00
Gemessene Reflexe	14287
Unabhängige Reflexe	14287 ( $R_{\text{int}} = 0.1211$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6857
Anzahl der verfeinerten Parameter	251 (8 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.062/0.144
GooF (für alle Reflexe)	0.805
Maximale Restelektronendichte / $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	2.14/−1.27
CCDC	1059632

6.25  $[(HR^7)Sn_2TeCl_3] \cdot CH_2Cl_2$  (**26**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	4416(13)	6478(5)	1941(5)	33(2)
C(2)	4901(15)	6203(5)	1078(5)	38(3)
C(3)	4594(14)	7147(4)	1892(6)	32(2)
C(4)	5477(14)	6236(5)	2742(5)	32(2)
C(5)	4902(15)	5655(5)	3066(5)	32(2)
C(6)	6185(14)	5268(5)	3591(6)	39(3)
C(7)	455(16)	3587(4)	1849(6)	37(3)
C(8)	2066(15)	3171(5)	2143(7)	42(3)
C(9)	-87(18)	3497(5)	857(6)	47(3)
C(10)	-1254(17)	3497(5)	2405(6)	43(3)
C(11)	-1064(16)	3769(5)	3312(6)	36(3)
C(12)	-2103(17)	3532(5)	4042(6)	46(3)
C(13)	1665(17)	4979(4)	3971(6)	37(2)
C(14)	3256(18)	2688(5)	5199(6)	51(3)
N(1)	3229(12)	5521(3)	2928(5)	28(2)
N(2)	2491(12)	4974(4)	3185(4)	33(2)
N(3)	76(13)	4200(4)	3356(4)	33(2)
N(4)	496(13)	4522(4)	4105(5)	36(2)
Cl(1)	-44(4)	7013(1)	1305(2)	40(1)
Cl(2)	349(4)	6549(1)	3486(1)	42(1)
Cl(3)	4449(4)	4427(1)	1509(2)	46(1)
Cl(4)	3013(5)	3394(2)	4737(2)	55(1)
Cl(5)	5561(5)	2549(1)	5555(2)	53(1)
Sn(1)	1564(1)	6229(1)	2139(1)	32(1)
Sn(2)	1419(1)	4476(1)	2095(1)	34(1)
Te(1)	-421(1)	5375(1)	1280(1)	38(1)
O(1)	1993(10)	5331(3)	4552(4)	39(2)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	12(5)	58(7)	27(5)	-4(4)	-3(4)	12(5)
C(2)	35(7)	42(6)	38(5)	12(5)	12(4)	7(6)
C(3)	17(6)	43(7)	35(5)	6(4)	3(4)	-7(5)
C(4)	22(6)	44(6)	30(5)	-5(4)	-5(4)	8(5)
C(5)	25(7)	47(7)	23(5)	4(4)	4(4)	2(5)
C(6)	30(7)	45(7)	43(5)	7(5)	-12(4)	1(6)
C(7)	50(8)	26(6)	37(5)	1(4)	22(5)	8(5)
C(8)	38(8)	34(7)	53(6)	8(5)	0(5)	5(5)
C(9)	79(10)	37(7)	25(5)	-7(5)	-10(5)	-7(7)
C(10)	63(9)	31(6)	33(5)	-1(4)	-10(5)	-9(6)
C(11)	50(8)	24(6)	35(5)	-8(4)	0(5)	3(6)
C(12)	55(9)	50(8)	35(5)	-6(5)	15(5)	-18(6)
C(13)	60(6)	19(5)	33(4)	0(3)	-2(4)	3(4)
C(14)	65(10)	64(9)	23(5)	-2(5)	1(5)	2(7)
N(1)	19(6)	37(5)	28(3)	16(4)	-1(3)	15(4)
N(2)	59(7)	20(5)	22(4)	4(3)	8(4)	7(4)
N(3)	41(6)	30(5)	27(4)	-1(4)	-15(4)	-2(5)
N(4)	52(6)	24(5)	32(4)	3(3)	2(4)	-8(4)
Cl(1)	48(2)	33(2)	38(1)	1(1)	-1(1)	8(1)
Cl(2)	44(2)	50(2)	31(1)	-1(1)	4(1)	5(2)
Cl(3)	43(2)	47(2)	49(2)	-7(1)	14(1)	2(1)
Cl(4)	55(2)	61(2)	50(2)	10(1)	5(1)	4(2)
Cl(5)	65(2)	56(2)	38(2)	-1(1)	3(1)	4(2)
Sn(1)	33(1)	34(1)	30(1)	1(1)	1(1)	2(1)
Sn(2)	45(1)	28(1)	29(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
Te(1)	47(1)	32(1)	36(1)	0(1)	-6(1)	1(1)
O(1)	54(4)	30(4)	33(3)	-2(3)	0(3)	-5(4)



6.26 [(HR<sup>7</sup>)(HR<sup>8</sup>)Sn<sub>3</sub>TeCl<sub>5</sub>].1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (27·1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **27·1.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** kristallisierte in Form gelber Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. Die Qualität des Datensatzes ist limitiert. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Äquivalente Reflexe wurden zusammengefasst. Ein SADI Restraint wurden für die N1–N2/N3–N4 Bindungslänge verwendet. Das Dichlormethanmolekül (C22, Cl8) besetzt eine spezielle Position, C22 besitzt deshalb einen Besetzungsfaktor von 0.5.

Summenformel	C <sub>21.5</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> Te
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1206.86
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.21·0.15·0.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	34.533(2), 11.3986(4), 32.791(2)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 139.003(3), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	8467.5(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	8
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.893
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	2.967
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.478/0.690
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	2.60–53.56
Gemessene Reflexe	8946
Unabhängige Reflexe	8946 ( $R_{int} = 0.1041$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3725
Anzahl der verfeinerten Parameter	403 (1 <i>Restraint</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.061/0.155
GooF (für alle Reflexe)	0.740
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	2.06/–1.38
CCDC	1059633

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	3471(5)	-532(10)	6134(5)	73(3)
C(2)	3928(5)	-1508(10)	6537(5)	82(4)
C(3)	3312(5)	-57(11)	6426(5)	82(3)
C(4)	2894(5)	-999(9)	5469(4)	86(4)
C(5)	2563(5)	-125(10)	4949(5)	96(4)
C(6)	1957(5)	-447(10)	4321(5)	94(4)
C(7)	3073(6)	2276(11)	4792(5)	95(4)
C(8)	5326(5)	-1898(9)	6382(5)	78(3)
C(9)	4873(8)	-2643(12)	6258(7)	115(5)
C(10)	5926(7)	-2066(12)	7042(5)	118(6)
C(11)	5273(6)	-2170(10)	5896(5)	90(4)
C(12)	4828(5)	-1534(9)	5290(5)	72(3)
C(13)	4590(6)	-2094(10)	4713(5)	87(4)
C(14)	3207(5)	4379(9)	3770(5)	78(3)
C(15)	2533(6)	4365(15)	3309(5)	116(5)
C(16)	3390(7)	5622(10)	3812(6)	106(5)
C(17)	3401(6)	3548(10)	3603(5)	94(4)
C(18)	3225(6)	2291(10)	3516(5)	97(4)
C(19)	2793(7)	1818(11)	2875(5)	131(7)
C(20)	4259(5)	1306(9)	4988(5)	80(3)
O(1)	2916(4)	3055(7)	4394(3)	96(3)
O(2)	4617(3)	1503(6)	5568(3)	74(2)
Cl(1)	3873(1)	-542(2)	5422(1)	79(1)
Cl(2)	3719(1)	2572(2)	6420(1)	79(1)
Cl(3)	5983(1)	780(3)	6674(1)	90(1)
Cl(4)	3448(2)	5622(3)	4954(2)	99(1)
Cl(5)	4668(1)	4475(3)	5364(2)	95(1)
Sn(1)	3820(1)	881(1)	6020(1)	72(1)
Sn(2)	5069(1)	1(1)	6214(1)	70(1)
Sn(3)	3665(1)	3886(1)	4691(1)	90(1)
Te(1)	5032(1)	1132(1)	6925(1)	65(1)
N(1)	2844(4)	769(8)	5070(4)	79(3)
N(2)	2637(4)	1554(8)	4600(4)	90(3)
N(3)	3993(4)	3089(8)	5545(4)	81(3)
N(4)	3605(4)	2204(7)	5385(4)	76(3)
N(5)	4709(4)	-524(7)	5326(4)	73(3)
N(6)	4318(4)	258(7)	4817(4)	77(3)
N(7)	3440(4)	1589(8)	3963(4)	92(3)
N(8)	3853(4)	2074(7)	4557(4)	94(4)
C(21)	2817(9)	8936(18)	3794(9)	171(9)
Cl(6)	2277(2)	8059(4)	3548(3)	174(2)
Cl(7)	3031(2)	8729(3)	3484(2)	104(1)
C(22)	5000	5594(15)	2500	86(5)
Cl(8)	5329(2)	4809(4)	3155(2)	148(2)

6.26  $[(HR^7)(HR^8)Sn_3TeCl_5] \cdot 1.5CH_2Cl_2$  (**27**·1.5 $CH_2Cl_2$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	54(6)	68(6)	58(6)	-6(5)	31(5)	-4(5)
C(2)	64(7)	64(6)	51(6)	7(5)	24(5)	-7(5)
C(3)	61(7)	79(8)	67(7)	-5(6)	37(6)	-16(6)
C(4)	57(6)	48(6)	59(6)	2(5)	17(5)	-7(5)
C(5)	77(8)	59(7)	56(6)	-3(5)	23(6)	-14(6)
C(6)	69(7)	67(7)	58(6)	-4(5)	22(6)	-18(6)
C(7)	80(8)	73(8)	44(6)	6(5)	22(6)	-10(7)
C(8)	88(8)	54(6)	77(7)	24(5)	58(7)	23(6)
C(9)	168(15)	72(8)	140(12)	41(8)	126(13)	35(9)
C(10)	135(12)	81(9)	64(7)	20(6)	54(8)	47(9)
C(11)	105(10)	64(7)	61(7)	11(5)	51(7)	22(7)
C(12)	84(8)	54(6)	78(7)	7(5)	61(7)	5(6)
C(13)	86(8)	70(7)	69(7)	-12(6)	48(7)	-12(6)
C(14)	85(8)	55(6)	72(7)	12(5)	53(7)	4(6)
C(15)	78(9)	143(13)	58(7)	14(8)	31(7)	8(9)
C(16)	126(12)	56(7)	85(8)	10(6)	65(9)	3(7)
C(17)	90(9)	59(7)	63(7)	8(5)	38(7)	2(6)
C(18)	104(10)	63(7)	51(6)	4(5)	38(7)	0(7)
C(19)	143(13)	66(8)	61(7)	-1(6)	42(8)	-19(8)
C(20)	81(8)	52(6)	49(6)	9(5)	33(6)	0(5)
O(1)	81(5)	71(5)	58(4)	5(4)	31(4)	-2(4)
O(2)	66(4)	46(4)	51(4)	3(3)	27(4)	0(3)
Cl(1)	81(2)	61(2)	53(1)	-10(1)	38(1)	-12(1)
Cl(2)	61(2)	58(1)	59(1)	-1(1)	29(1)	-1(1)
Cl(3)	72(2)	98(2)	62(2)	15(2)	39(2)	11(2)
Cl(4)	84(2)	65(2)	83(2)	-3(2)	45(2)	-3(2)
Cl(5)	76(2)	57(2)	88(2)	-8(1)	44(2)	-4(1)
Sn(1)	57(1)	54(1)	50(1)	0(1)	24(1)	-5(1)
Sn(2)	76(1)	52(1)	48(1)	7(1)	37(1)	9(1)
Sn(3)	79(1)	57(1)	54(1)	6(1)	28(1)	-10(1)
Te(1)	57(1)	55(1)	43(1)	1(1)	27(1)	-1(1)
N(1)	60(5)	63(5)	55(5)	3(4)	27(4)	-13(5)
N(2)	79(7)	69(6)	60(5)	3(5)	34(5)	-15(5)
N(3)	74(6)	68(6)	54(5)	-7(4)	34(5)	-18(5)
N(4)	56(5)	65(5)	50(5)	10(4)	24(4)	-11(4)
N(5)	70(6)	39(4)	66(5)	12(4)	39(5)	6(4)
N(6)	91(7)	43(5)	53(5)	2(4)	42(5)	-8(4)
N(7)	89(7)	59(5)	54(5)	2(4)	33(5)	5(5)
N(8)	100(7)	49(5)	39(4)	3(4)	25(5)	-8(5)
C(21)	210(20)	186(19)	155(15)	-116(15)	146(17)	-136(17)
Cl(6)	146(4)	97(3)	266(7)	-22(4)	151(5)	-32(3)
Cl(7)	124(3)	72(2)	77(2)	-10(2)	65(2)	-3(2)
C(22)	67(10)	80(11)	75(10)	0	44(9)	0
Cl(8)	120(3)	98(3)	162(4)	45(3)	88(3)	-2(2)

## 6.27 $[\text{R}^1(\text{HR}^7)(\text{H}_2\text{R}^7)_2\text{Sn}_7\text{Te}_8\text{Cl}_4]\cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ( $28\cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

Verbindung  $28\cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  kristallisierte in Form roter Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. Die Qualität des Datensatzes ist äußerst limitiert. Kristalle von  $28\cdot 5\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zersetzten sich innerhalb von Sekunden in inertem Öl unter Verlust von kokristallisierten Lösungsmittelmolekülen. Die präsentierte Kristallstruktur stellt lediglich ein Modell dar. Das Gewichtungsschema wurde nicht verfeinert, äquivalente Reflexe wurden zusammengefasst. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. C-, N- und O-Atome sowie Lösungsmittelmoleküle wurden isotrop verfeinert. SADI- und DFIX-*Restraints* wurden für organische Liganden verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{92}\text{Cl}_{14}\text{N}_{14}\text{O}_4\text{Sn}_7\text{Te}_8$
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3273.29
Kristallgröße / $\text{mm}^3$	0.38·0.30·0.25
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	18.5622(9), 21.6960(8), 26.6656(10)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	68.646(3), 79.599(3), 75.079(3)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	9619.4(7)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.260
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / $\text{mm}^{-1}$	4.597
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.284/0.406
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	2.68–50.00
Gemessene Reflexe	33718
Unabhängige Reflexe	33718 ( $R_{\text{int}} = 0.1462$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	19533
Anzahl der verfeinerten Parameter	988 (8 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.176/0.421
GooF (für alle Reflexe)	2.269
Maximale Restelektronendichte / $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$	8.44/–3.39
CCDC	1059634

6.27  $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4]\cdot 5CH_2Cl_2$  (**28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	5750(20)	-1160(20)	9199(16)	60(10)
C(2)	6560(20)	-1510(20)	9376(15)	53(9)
C(3)	5260(20)	-970(20)	9654(17)	67(11)
C(4)	5460(20)	-1610(20)	9001(16)	60(10)
C(5)	5740(30)	-1520(30)	8412(19)	73(12)
C(6)	5470(30)	-2020(30)	8190(20)	96(16)
C(7)	6650(20)	29(19)	5528(14)	49(9)
C(8)	6960(20)	-290(20)	5106(15)	56(10)
C(9)	5950(20)	-130(20)	5854(14)	51(9)
C(10)	7270(20)	70(20)	5831(15)	53(9)
C(11)	7540(30)	-590(30)	6260(20)	90(15)
C(12)	8210(30)	-1060(30)	6000(20)	88(15)
C(13)	7010(30)	-1490(20)	7504(18)	68(12)
C(14)	3600(30)	1220(20)	8774(18)	73(12)
C(15)	2690(20)	1552(19)	8769(14)	50(9)
C(16)	3730(20)	684(19)	9261(14)	50(9)
C(17)	3970(30)	1750(30)	8660(20)	85(14)
C(18)	3990(20)	2300(20)	8101(15)	52(9)
C(19)	4080(20)	2990(20)	8036(17)	65(11)
C(20)	3880(30)	3040(20)	4918(19)	74(13)
C(21)	3230(20)	3190(20)	4528(17)	66(11)
C(22)	4580(20)	3190(20)	4518(17)	66(11)
C(23)	3720(30)	3510(30)	5240(19)	77(13)
C(24)	4195(19)	3519(18)	5627(13)	42(8)
C(25)	4810(30)	3900(30)	5400(20)	94(16)
C(26)	4660(20)	2720(20)	6928(15)	55(10)
C(27)	3580(20)	-260(20)	6802(15)	56(10)
C(28)	3730(20)	-420(20)	6305(15)	55(10)
C(29)	4300(20)	-580(20)	7160(17)	67(11)
C(30)	2950(20)	-600(20)	7207(16)	62(11)
C(31)	2140(30)	-80(20)	6941(17)	66(11)
C(32)	1520(30)	-500(20)	6998(19)	74(13)
C(33)	7240(20)	3480(20)	4236(17)	62(11)
C(34)	6370(30)	3630(30)	4232(19)	75(13)
C(35)	7650(40)	3420(40)	3730(30)	130(20)
C(36)	7330(30)	3960(20)	4446(17)	66(11)
C(37)	7380(30)	3740(30)	5060(20)	101(17)
C(38)	7510(30)	4260(30)	5310(20)	88(15)
C(39)	8515(18)	1066(17)	6840(12)	37(7)
C(40)	8030(30)	560(30)	6810(20)	83(14)
C(41)	9250(30)	760(20)	6836(18)	73(12)
C(42)	8180(30)	1180(30)	7450(20)	83(14)

## 6 Kristallographische Daten

C(43)	7420(20)	1720(20)	7292(17)	62(11)
C(44)	6900(20)	1790(20)	7816(15)	58(10)
C(45)	6750(30)	3050(20)	6121(18)	69(12)
C(101)	190(20)	3620(20)	4370(17)	63(11)
C(102)	-270(30)	3860(30)	4800(20)	88(15)
C(103)	1010(30)	3110(30)	4620(20)	98(17)
C(104)	-170(30)	3250(30)	4145(19)	82(14)
C(105)	210(20)	3220(20)	3559(14)	50(9)
C(106)	-30(30)	2680(30)	3450(20)	88(15)
C(107)	1560(20)	4870(20)	577(15)	56(10)
C(108)	750(20)	4730(20)	868(17)	68(12)
C(109)	1870(30)	4470(30)	190(20)	96(16)
C(110)	2100(40)	4770(30)	990(30)	120(20)
C(111)	2160(20)	4030(20)	1418(17)	64(11)
C(112)	2820(30)	3530(30)	1230(20)	108(19)
C(113)	1500(20)	3160(20)	2696(16)	56(10)
C(114)	-1294(19)	6396(17)	3705(13)	40(8)
C(115)	-1290(30)	5890(20)	4229(18)	75(13)
C(116)	-2110(20)	6780(20)	3647(16)	57(10)
C(117)	-760(20)	6910(20)	3637(15)	54(10)
C(118)	-700(30)	7420(30)	3077(19)	76(13)
C(119)	-710(20)	8155(19)	2949(15)	54(9)
C(120)	-730(20)	8130(20)	-118(16)	58(10)
C(121)	-1420(20)	8310(20)	-441(17)	68(12)
C(122)	90(30)	8120(30)	-445(19)	81(14)
C(123)	-920(30)	8540(20)	262(18)	73(12)
C(124)	-240(30)	8500(30)	590(20)	83(14)
C(125)	350(30)	8850(30)	340(20)	88(15)
C(126)	10(20)	7720(20)	1969(16)	60(10)
C(127)	-1450(20)	4840(20)	1846(16)	62(11)
C(128)	-760(20)	4500(20)	2125(15)	55(10)
C(129)	-1390(20)	4700(20)	1308(15)	54(10)
C(130)	-2130(20)	4670(20)	2155(16)	58(10)
C(131)	-2880(20)	5100(20)	1983(17)	64(11)
C(132)	-3600(20)	4780(20)	2117(17)	63(11)
C(133)	3070(30)	7820(30)	-510(20)	85(14)
C(134)	2360(30)	8370(30)	-570(20)	100(17)
C(135)	3460(30)	7820(30)	-1030(20)	92(16)
C(136)	3610(30)	8060(30)	-240(20)	94(16)
C(137)	3430(20)	7840(20)	388(15)	54(10)
C(138)	3710(40)	8220(30)	670(20)	109(19)
C(139)	3250(30)	5270(30)	2250(20)	95(16)
C(140)	4030(40)	4920(40)	2250(30)	140(30)

6.27  $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 5CH_2Cl_2$  (**28**·5 $CH_2Cl_2$ )

C(141)	2690(20)	4960(20)	2078(16)	59(10)
C(142)	2920(20)	5480(20)	2751(16)	59(10)
C(143)	2380(30)	6140(20)	2659(18)	73(12)
C(144)	1880(20)	6400(20)	3080(17)	68(11)
C(145)	2250(30)	7520(30)	1379(16)	76(13)
C(200)	980(30)	400(20)	8481(17)	66(11)
C(201)	1060(50)	1650(40)	2090(30)	140(30)
C(202)	3510(60)	2860(50)	3090(20)	190(40)
C(203)	5770(30)	6250(30)	800(20)	99(17)
C(204)	5230(50)	4310(40)	820(30)	140(30)
C(205)	5080(40)	5630(30)	3200(30)	110(20)
C(206)	5800(40)	2620(30)	3110(30)	110(20)
C(207)	8840(30)	2520(30)	1810(20)	103(18)
C(208)	9300(60)	-40(50)	4490(40)	180(40)
C(209)	8060(30)	420(20)	9011(17)	72(12)
N(1)	6077(18)	-1155(17)	8148(10)	54(8)
N(2)	6316(16)	-1056(15)	7587(9)	46(7)
N(3)	7148(16)	-706(14)	6706(11)	46(7)
N(4)	7482(17)	-1358(15)	7055(12)	54(8)
N(5)	3995(18)	2105(17)	7699(12)	56(8)
N(6)	4053(19)	2523(17)	7148(13)	60(9)
N(7)	4160(20)	3070(20)	6104(15)	79(11)
N(8)	4730(20)	3060(20)	6394(16)	85(12)
N(9)	7401(19)	3114(18)	5313(13)	60(9)
N(10)	7425(19)	2853(17)	5856(13)	61(9)
N(11)	7346(15)	2152(14)	6880(11)	45(7)
N(12)	6747(17)	2711(15)	6730(12)	56(8)
N(101)	539(19)	3630(18)	3305(12)	62(9)
N(102)	830(20)	3645(19)	2763(12)	69(10)
N(103)	1780(20)	3934(18)	1847(15)	75(10)
N(104)	1890(20)	3256(18)	2227(15)	80(11)
N(105)	-754(16)	7139(15)	2703(11)	45(7)
N(106)	-626(19)	7561(18)	2146(13)	61(9)
N(107)	-370(20)	8110(20)	1100(15)	73(10)
N(108)	210(20)	8010(20)	1417(14)	73(10)
N(109)	3050(30)	7390(20)	605(19)	97(13)
N(110)	2890(40)	7275(16)	1090(20)	160(20)
N(111)	2429(19)	6564(17)	2143(14)	66(9)
N(112)	2050(20)	7237(17)	1930(14)	72(10)
Sn(1)	5958(2)	-261(1)	8521(1)	54(1)
Sn(2)	3908(2)	910(2)	8055(1)	62(1)
Sn(3)	3309(2)	830(2)	6622(1)	57(1)
Sn(4)	4059(2)	1981(2)	5359(1)	58(1)

## 6 Kristallographische Daten

Sn(5)	6227(2)	1152(2)	5012(1)	55(1)
Sn(6)	7378(2)	2395(2)	4808(1)	61(1)
Sn(7)	8268(2)	1974(2)	6184(1)	60(1)
Sn(11)	674(2)	4421(2)	3690(1)	66(1)
Sn(12)	-990(2)	6010(1)	3048(1)	49(1)
Sn(13)	-1557(2)	5952(1)	1606(1)	51(1)
Sn(14)	-654(2)	7015(2)	371(1)	61(1)
Sn(15)	1386(2)	5952(2)	99(1)	56(1)
Sn(16)	2816(2)	6877(2)	26(1)	83(1)
Sn(17)	3399(2)	6165(3)	1576(1)	96(1)
Te(1)	5375(2)	701(1)	7611(1)	55(1)
Te(2)	2681(2)	1247(2)	7492(1)	64(1)
Te(3)	2681(2)	1616(2)	5673(1)	59(1)
Te(4)	4655(2)	1303(1)	6335(1)	55(1)
Te(5)	4871(2)	1309(2)	4659(1)	63(1)
Te(6)	7262(2)	1603(2)	4173(1)	66(1)
Te(7)	6200(2)	2015(1)	5561(1)	55(1)
Te(8)	8724(2)	1685(2)	5231(1)	63(1)
Te(11)	451(2)	5492(2)	2727(1)	56(1)
Te(12)	-2173(2)	6447(1)	2433(1)	57(1)
Te(13)	-2095(2)	6784(2)	638(1)	60(1)
Te(14)	-153(2)	6288(1)	1367(1)	56(1)
Te(15)	57(2)	6352(2)	-354(1)	64(1)
Te(16)	2580(2)	6199(2)	-658(1)	67(1)
Te(17)	1477(2)	6780(2)	652(1)	65(1)
Te(18)	3927(2)	5875(3)	633(2)	118(2)
Cl(1)	5992(7)	459(6)	9038(4)	73(3)
Cl(2)	7267(7)	-332(6)	8230(5)	73(3)
Cl(3)	3915(7)	-336(7)	8543(4)	78(3)
Cl(4)	9121(7)	2608(6)	6208(4)	69(3)
Cl(11)	879(8)	5077(7)	4218(4)	82(4)
Cl(12)	1977(7)	4018(6)	3500(4)	75(3)
Cl(13)	-1229(6)	4844(5)	3544(4)	63(3)
Cl(14)	4386(9)	6466(11)	1860(6)	123(6)
Cl(20)	1201(12)	72(11)	9115(9)	145(7)
Cl(21)	842(11)	-82(10)	8148(8)	128(6)
Cl(22)	578(16)	1356(15)	2629(12)	188(10)
Cl(23)	866(13)	2525(12)	1700(9)	148(7)
Cl(24)	3838(19)	3279(17)	2431(13)	213(12)
Cl(25)	3820(17)	2108(16)	3316(12)	191(10)
Cl(26)	5755(11)	6987(10)	296(8)	130(6)
Cl(27)	6275(9)	5498(9)	682(7)	111(5)
Cl(28)	4630(20)	3871(19)	671(15)	236(14)
Cl(29)	5447(13)	3772(12)	1510(9)	150(7)



6.27  $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 5CH_2Cl_2$  (**28**·5 $CH_2Cl_2$ )

Cl(30)	5999(8)	5544(8)	3276(6)	93(4)
Cl(31)	4691(10)	4938(9)	3601(7)	116(5)
Cl(32)	5468(10)	3398(9)	3087(7)	116(5)
Cl(33)	6400(20)	2500(20)	2581(15)	244(15)
Cl(34)	8597(13)	1905(12)	1711(9)	148(7)
Cl(35)	8503(11)	2589(10)	2478(7)	125(6)
Cl(36)	9825(12)	581(11)	4130(8)	136(6)
Cl(37)	9021(13)	-525(12)	4442(9)	146(7)
Cl(38)	8912(8)	176(7)	8834(6)	91(4)
Cl(39)	7853(9)	261(8)	9770(6)	102(4)
O(1)	7126(16)	-2026(15)	7892(11)	64(7)
O(2)	2034(17)	480(16)	6728(12)	71(8)
O(3)	5216(16)	2657(15)	7178(11)	68(8)
O(4)	6211(19)	3420(17)	6000(12)	79(9)
O(101)	1509(18)	2578(17)	3027(13)	82(9)
O(102)	-2935(15)	5691(14)	1693(11)	62(7)
O(103)	562(18)	7560(17)	2277(13)	81(9)
O(104)	1820(20)	8025(19)	1145(14)	92(10)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn(1)	69(2)	57(2)	41(1)	-23(1)	-11(1)	-12(1)
Sn(2)	72(2)	77(2)	43(1)	-30(1)	-10(1)	-10(2)
Sn(3)	70(2)	62(2)	42(1)	-21(1)	-8(1)	-11(2)
Sn(4)	72(2)	66(2)	44(1)	-24(1)	-12(1)	-14(2)
Sn(5)	69(2)	57(2)	42(1)	-19(1)	-11(1)	-12(1)
Sn(6)	71(2)	64(2)	45(1)	-9(1)	-16(1)	-19(2)
Sn(7)	65(2)	62(2)	56(2)	-18(1)	-14(1)	-16(2)
Sn(11)	83(2)	66(2)	51(2)	-26(1)	-21(1)	0(2)
Sn(12)	60(2)	49(2)	46(1)	-23(1)	-11(1)	-9(1)
Sn(13)	63(2)	54(2)	47(1)	-26(1)	-10(1)	-12(1)
Sn(14)	81(2)	60(2)	48(1)	-22(1)	-10(1)	-15(2)
Sn(15)	76(2)	54(2)	46(1)	-20(1)	-10(1)	-17(2)
Sn(16)	104(3)	104(3)	72(2)	-49(2)	12(2)	-58(2)
Sn(17)	94(3)	162(4)	66(2)	-55(2)	4(2)	-65(3)
Te(1)	67(2)	58(2)	45(1)	-22(1)	-9(1)	-9(1)
Te(2)	69(2)	81(2)	46(1)	-31(1)	-9(1)	-9(2)
Te(3)	74(2)	66(2)	43(1)	-25(1)	-10(1)	-13(1)
Te(4)	68(2)	62(2)	42(1)	-23(1)	-12(1)	-11(1)
Te(5)	69(2)	78(2)	55(2)	-34(1)	-16(1)	-11(2)
Te(6)	74(2)	84(2)	44(1)	-17(1)	-17(1)	-19(2)
Te(7)	68(2)	56(2)	48(1)	-18(1)	-14(1)	-13(1)
Te(8)	69(2)	67(2)	56(2)	-20(1)	-13(1)	-16(2)

## 6 Kristallographische Daten

Te(11)	57(2)	67(2)	54(1)	-31(1)	-11(1)	-7(1)
Te(12)	65(2)	63(2)	50(1)	-30(1)	-15(1)	-5(1)
Te(13)	72(2)	67(2)	45(1)	-23(1)	-17(1)	-9(1)
Te(14)	68(2)	62(2)	47(1)	-24(1)	-11(1)	-16(1)
Te(15)	72(2)	76(2)	54(2)	-32(1)	-16(1)	-9(2)
Te(16)	85(2)	70(2)	53(2)	-25(1)	-7(1)	-25(2)
Te(17)	80(2)	68(2)	62(2)	-33(1)	-7(1)	-24(2)
Te(18)	85(3)	217(5)	87(2)	-88(3)	-9(2)	-34(3)
Cl(1)	101(9)	77(8)	49(5)	-34(5)	-8(5)	-15(7)
Cl(2)	73(7)	78(8)	72(7)	-28(6)	-7(5)	-17(6)
Cl(3)	100(9)	93(9)	43(5)	-19(5)	-7(5)	-31(7)
Cl(4)	83(8)	75(8)	60(6)	-27(5)	-20(5)	-17(6)
Cl(11)	119(10)	83(8)	63(6)	-39(6)	-31(6)	-14(7)
Cl(12)	75(7)	85(8)	64(6)	-25(6)	-30(5)	3(6)
Cl(13)	85(8)	58(6)	45(5)	-16(5)	-9(5)	-13(6)
Cl(14)	103(11)	220(20)	85(9)	-56(11)	-9(8)	-92(13)

---

## 6.28 $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 2CH_2Cl_2$ (**28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde durch Kristall-Kristall-Transformation von **28**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach 24 Stunden in inertem Öl als rote Blöcke erhalten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Der *Restraint* DFIX 1.8 wurde für die C47–Cl8 Bindungslänge verwendet sowie SIMU für die Atome C47, Cl7 und Cl8, um physikalisch sinnvolle thermische Auslenkungsparameter zu erhalten.

Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>86</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub> Te <sub>8</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>−1</sup>	3018.51
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.20·0.18·0.12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	15.4273(8), 16.5614(8), 19.9402(10)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	66.268(4), 82.149(4), 73.093(4)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	4461.2(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>−3</sup>	2.247
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / mm <sup>−1</sup>	4.772
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.471/0.651
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	2.72–53.60
Gemessene Reflexe	40509
Unabhängige Reflexe	18876 ( $R_{int} = 0.1137$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	10499
Anzahl der verfeinerten Parameter	796 (7 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.051/0.122
GooF (für alle Reflexe)	0.810
Maximale Restelektronendichte / e <sup>−</sup> ·Å <sup>−3</sup>	1.95/−1.76
CCDC	1059635

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	4954(7)	-1084(8)	2385(7)	50(3)
C(2)	3999(7)	-818(9)	2674(8)	62(4)
C(3)	4934(8)	-1308(8)	1715(7)	53(3)
C(4)	5514(7)	-1889(8)	2990(6)	50(3)
C(5)	5949(7)	-1668(8)	3500(6)	48(3)
C(6)	6264(8)	-2442(9)	4249(8)	69(4)
C(7)	7809(6)	1888(7)	4495(6)	42(3)
C(8)	6875(7)	2482(9)	4147(8)	65(4)
C(9)	7908(9)	1956(9)	5213(6)	63(4)
C(10)	8030(7)	918(8)	4520(6)	43(3)
C(11)	7295(7)	457(8)	4844(6)	45(3)
C(12)	7032(7)	205(8)	5643(6)	50(3)
C(13)	5854(7)	-527(9)	4363(6)	50(3)
C(14)	7350(7)	85(7)	-8(6)	40(2)
C(15)	6537(9)	-322(9)	116(7)	61(3)
C(16)	8173(8)	-470(9)	-301(7)	56(3)
C(17)	7142(7)	1091(8)	-521(6)	44(3)
C(18)	7765(7)	1616(7)	-507(6)	42(3)
C(19)	7895(8)	2405(8)	-1178(6)	54(3)
C(20)	11309(7)	2174(7)	1845(6)	43(3)
C(21)	11072(8)	3035(8)	2009(6)	50(3)
C(22)	12303(7)	1659(8)	2045(7)	50(3)
C(23)	11157(7)	2361(8)	1031(6)	47(3)
C(24)	10268(7)	2924(8)	727(6)	46(3)
C(25)	10049(8)	3939(8)	497(6)	52(3)
C(26)	8308(8)	2667(8)	208(6)	46(3)
C(27)	9369(7)	-1672(8)	3577(5)	43(3)
C(28)	8627(8)	-1981(9)	3419(6)	53(3)
C(29)	9020(9)	-1144(9)	4096(6)	61(3)
C(30)	10171(7)	-2454(8)	3905(6)	48(3)
C(31)	10706(8)	-2897(9)	3390(7)	59(3)
C(32)	11137(11)	-3890(10)	3677(9)	89(5)
C(33)	8685(8)	6027(8)	1924(6)	50(3)
C(34)	9554(8)	5542(9)	1600(8)	65(4)
C(35)	8927(8)	6425(9)	2411(7)	57(3)
C(36)	8071(8)	6747(8)	1321(6)	52(3)
C(37)	7445(7)	6454(8)	987(7)	49(3)
C(38)	6898(8)	7127(9)	324(6)	54(3)
C(39)	4654(8)	4255(9)	2275(7)	55(3)
C(40)	3808(9)	4701(11)	2630(8)	81(5)
C(41)	5161(9)	3365(10)	2808(8)	70(4)
C(42)	4365(8)	4137(10)	1598(8)	65(4)
C(43)	5173(8)	4008(8)	1073(7)	54(3)
C(44)	5126(8)	3490(9)	597(8)	65(4)

6.28  $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 2CH_2Cl_2$  (**28**· $2CH_2Cl_2$ )

C(45)	7090(8)	4881(7)	684(6)	49(3)
N(1)	6040(5)	-863(7)	3293(5)	41(2)
N(2)	6432(6)	-640(7)	3774(5)	46(2)
N(3)	6902(5)	263(7)	4409(5)	46(2)
N(4)	6189(6)	-123(7)	4719(5)	51(2)
N(5)	8169(5)	1330(6)	96(4)	37(2)
N(6)	8725(6)	1821(6)	166(5)	42(2)
N(7)	9724(6)	2509(6)	649(5)	45(2)
N(8)	8868(6)	3048(7)	377(5)	47(2)
N(9)	7393(6)	5635(6)	1359(5)	49(2)
N(10)	6750(6)	5342(7)	1126(5)	50(2)
N(11)	5739(7)	4399(7)	1044(6)	53(2)
N(12)	6504(6)	4455(7)	568(5)	51(2)
O(1)	5185(5)	-796(6)	4551(4)	59(2)
O(2)	10807(5)	-2418(6)	2755(5)	57(2)
O(3)	7514(5)	3067(5)	40(4)	50(2)
O(4)	7846(5)	4824(5)	386(4)	53(2)
Cl(1)	4630(2)	1093(2)	989(2)	60(1)
Cl(2)	4550(2)	1046(2)	2783(2)	57(1)
Cl(3)	7244(2)	-1358(2)	1851(2)	44(1)
Cl(4)	4593(2)	6600(2)	1155(2)	65(1)
Sn(1)	5450(1)	131(1)	2138(1)	42(1)
Sn(2)	7809(1)	5(1)	1014(1)	38(1)
Sn(3)	9810(1)	-705(1)	2543(1)	37(1)
Sn(4)	10509(1)	1214(1)	2569(1)	38(1)
Sn(5)	8829(1)	2545(1)	3739(1)	40(1)
Sn(6)	7987(1)	4943(1)	2537(1)	46(1)
Sn(7)	5570(1)	5165(1)	1832(1)	53(1)
Te(1)	6826(1)	988(1)	1811(1)	40(1)
Te(2)	9618(1)	-826(1)	1237(1)	41(1)
Te(3)	11489(1)	-511(1)	2640(1)	40(1)
Te(4)	8839(1)	1086(1)	2361(1)	38(1)
Te(5)	10483(1)	1275(1)	3941(1)	42(1)
Te(6)	8883(1)	4083(1)	3923(1)	52(1)
Te(7)	8303(1)	3343(1)	2304(1)	42(1)
Te(8)	6186(1)	5423(1)	2957(1)	56(1)
C(46)	1735(12)	3129(15)	3854(11)	111(6)
Cl(5)	2762(3)	2465(4)	3722(5)	153(3)
Cl(6)	1756(4)	3661(3)	4460(3)	107(2)
C(47)	5950(40)	4130(30)	5330(20)	460(40)
Cl(7)	5947(16)	5138(13)	5260(9)	501(18)
Cl(8)	6484(12)	3466(11)	6198(10)	338(9)

---

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	29(5)	54(7)	59(7)	-19(6)	8(5)	-8(5)
C(2)	45(6)	50(8)	88(10)	-25(7)	7(6)	-12(6)
C(3)	48(6)	46(7)	70(8)	-25(6)	-11(6)	-11(5)
C(4)	46(6)	47(7)	58(7)	-29(6)	17(5)	-9(5)
C(5)	36(5)	53(7)	55(7)	-28(6)	8(5)	-4(5)
C(6)	57(7)	55(8)	81(10)	-23(7)	22(7)	-12(6)
C(7)	37(5)	41(6)	40(6)	-18(5)	7(4)	1(5)
C(8)	38(6)	66(9)	78(9)	-32(8)	7(6)	6(6)
C(9)	86(9)	63(8)	41(7)	-25(6)	25(6)	-28(7)
C(10)	38(5)	53(7)	40(6)	-22(5)	10(4)	-11(5)
C(11)	40(6)	51(7)	33(6)	-15(5)	7(5)	2(5)
C(12)	40(6)	60(8)	55(7)	-35(6)	15(5)	-11(5)
C(13)	34(6)	65(8)	47(7)	-27(6)	17(5)	-7(5)
C(14)	43(6)	31(5)	44(6)	-17(5)	-2(5)	-4(4)
C(15)	78(9)	61(8)	60(8)	-31(7)	1(7)	-30(7)
C(16)	74(8)	55(8)	51(7)	-39(6)	10(6)	-13(6)
C(17)	43(6)	49(7)	37(6)	-18(5)	-8(5)	-5(5)
C(18)	51(6)	37(6)	32(6)	-17(5)	8(5)	-1(5)
C(19)	60(7)	45(7)	53(7)	-26(6)	14(6)	-7(6)
C(20)	38(5)	37(6)	53(7)	-19(5)	11(5)	-11(5)
C(21)	56(7)	44(7)	41(6)	-7(5)	13(5)	-18(5)
C(22)	36(5)	56(7)	60(7)	-24(6)	5(5)	-17(5)
C(23)	42(6)	52(7)	51(7)	-26(6)	14(5)	-15(5)
C(24)	48(6)	41(6)	44(6)	-19(5)	18(5)	-9(5)
C(25)	69(7)	46(7)	37(6)	-15(6)	-1(5)	-12(6)
C(26)	50(7)	45(7)	41(6)	-23(5)	8(5)	-4(5)
C(27)	59(7)	47(6)	28(5)	-16(5)	5(5)	-20(5)
C(28)	54(7)	63(8)	44(7)	-22(6)	12(5)	-21(6)
C(29)	81(8)	52(8)	43(7)	-18(6)	23(6)	-20(7)
C(30)	49(6)	50(7)	36(6)	-7(5)	5(5)	-17(5)
C(31)	51(7)	49(7)	58(8)	-14(7)	-4(6)	5(6)
C(32)	104(11)	61(9)	74(10)	-23(8)	11(9)	9(8)
C(33)	64(7)	39(6)	49(7)	-24(6)	-6(5)	-2(5)
C(34)	64(8)	53(8)	76(9)	-28(7)	11(7)	-13(6)
C(35)	59(7)	57(8)	68(8)	-36(7)	0(6)	-17(6)
C(36)	55(7)	47(7)	50(7)	-23(6)	2(5)	-3(6)
C(37)	39(6)	52(7)	57(7)	-33(6)	4(5)	4(5)
C(38)	56(7)	56(8)	46(7)	-18(6)	2(5)	-13(6)
C(39)	53(7)	62(8)	57(7)	-38(7)	-11(6)	2(6)
C(40)	67(9)	94(12)	72(10)	-31(9)	9(7)	-15(8)
C(41)	63(8)	71(10)	75(9)	-28(8)	0(7)	-18(7)
C(42)	64(8)	63(9)	75(9)	-39(8)	-9(7)	-7(7)
C(43)	51(7)	41(7)	70(8)	-22(6)	-10(6)	-7(6)
C(44)	63(8)	59(8)	78(9)	-41(8)	-11(7)	1(6)

6.28  $[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4] \cdot 2CH_2Cl_2$  (**28**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

C(45)	57(7)	29(6)	54(7)	-17(5)	-1(6)	2(5)
N(1)	27(4)	54(6)	55(6)	-38(5)	6(4)	-5(4)
N(2)	41(5)	55(6)	47(5)	-31(5)	8(4)	-9(4)
N(3)	32(4)	57(6)	41(5)	-15(5)	7(4)	-10(4)
N(4)	38(5)	74(7)	60(6)	-42(6)	16(4)	-26(5)
N(5)	35(4)	34(5)	35(5)	-13(4)	-2(4)	-1(4)
N(6)	44(5)	38(5)	44(5)	-19(4)	3(4)	-8(4)
N(7)	48(5)	40(5)	44(5)	-18(4)	11(4)	-9(4)
N(8)	49(5)	49(6)	44(5)	-21(5)	3(4)	-11(5)
N(9)	57(6)	37(5)	55(6)	-27(5)	-9(5)	0(4)
N(10)	58(6)	47(6)	48(6)	-26(5)	-5(4)	-3(5)
N(11)	54(6)	48(6)	61(6)	-32(5)	-6(5)	-3(5)
N(12)	56(6)	45(6)	55(6)	-26(5)	-4(5)	-7(5)
O(1)	47(4)	73(6)	55(5)	-33(5)	24(4)	-14(4)
O(2)	51(4)	59(5)	59(5)	-31(5)	11(4)	-6(4)
O(3)	48(4)	49(5)	51(5)	-24(4)	-2(4)	-2(4)
O(4)	58(5)	45(5)	54(5)	-23(4)	2(4)	-4(4)
Cl(1)	58(2)	54(2)	66(2)	-21(2)	-16(2)	-10(1)
Cl(2)	40(1)	59(2)	77(2)	-42(2)	12(1)	-5(1)
Cl(3)	46(1)	41(1)	47(2)	-24(1)	9(1)	-9(1)
Cl(4)	56(2)	58(2)	69(2)	-30(2)	-7(2)	12(2)
Sn(1)	33(1)	44(1)	51(1)	-24(1)	3(1)	-6(1)
Sn(2)	38(1)	39(1)	39(1)	-20(1)	5(1)	-4(1)
Sn(3)	36(1)	36(1)	38(1)	-18(1)	6(1)	-5(1)
Sn(4)	35(1)	38(1)	42(1)	-18(1)	6(1)	-7(1)
Sn(5)	39(1)	39(1)	40(1)	-19(1)	4(1)	-3(1)
Sn(6)	53(1)	38(1)	48(1)	-22(1)	-2(1)	-3(1)
Sn(7)	49(1)	49(1)	57(1)	-29(1)	-5(1)	4(1)
Te(1)	36(1)	41(1)	46(1)	-24(1)	7(1)	-5(1)
Te(2)	37(1)	45(1)	42(1)	-23(1)	6(1)	-2(1)
Te(3)	34(1)	40(1)	45(1)	-20(1)	6(1)	-4(1)
Te(4)	34(1)	38(1)	42(1)	-19(1)	5(1)	-4(1)
Te(5)	37(1)	44(1)	41(1)	-20(1)	3(1)	-3(1)
Te(6)	62(1)	44(1)	51(1)	-24(1)	-6(1)	-5(1)
Te(7)	47(1)	36(1)	42(1)	-19(1)	1(1)	-2(1)
Te(8)	56(1)	55(1)	58(1)	-34(1)	-2(1)	3(1)
C(46)	108(13)	143(19)	108(15)	-75(14)	16(11)	-42(13)
Cl(5)	83(3)	119(5)	293(9)	-119(6)	-9(4)	-19(3)
Cl(6)	138(4)	74(3)	98(3)	-21(3)	-37(3)	-16(3)
C(47)	840(70)	90(20)	250(40)	-30(30)	10(50)	140(40)
Cl(7)	740(40)	286(19)	249(16)	-96(14)	120(20)	130(30)
Cl(8)	407(19)	260(15)	351(19)	-171(15)	186(16)	-101(14)

## 6.29 $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 4CH_2Cl_2$ ( $29 \cdot 4CH_2Cl_2$ )

Verbindung  $29 \cdot 4CH_2Cl_2$  kristallisierte in Form blassgelber Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*.

Summenformel	$C_{64}H_{82}Cl_{10}Cu_2O_4P_2S_8Sn_6$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	2427.44
Kristallgröße / $mm^3$	0.20·0.17·0.17
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	12.6985(5), 13.1259(5), 15.4384(8)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	115.138(3), 101.519(4), 101.370(3)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2164.22(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.862
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$ / $mm^{-1}$	2.763
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.498/0.706
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.08–53.50
Gemessene Reflexe	19199
Unabhängige Reflexe	9141 ( $R_{int} = 0.0627$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	7723
Anzahl der verfeinerten Parameter	439 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.029/0.071
GooF (für alle Reflexe)	0.961
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	1.04/–1.26
CCDC	1011097



6.29  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 4CH_2Cl_2$  (**29**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	2190(3)	2806(3)	2025(2)	19(1)
C(2)	2441(3)	2288(4)	2729(3)	29(1)
C(3)	2881(3)	4112(3)	2531(3)	27(1)
C(4)	931(3)	2627(3)	1668(2)	22(1)
C(5)	561(3)	2754(3)	741(2)	22(1)
C(6)	-415(3)	3198(4)	619(3)	29(1)
C(7)	6432(3)	4747(3)	1917(2)	21(1)
C(8)	6842(3)	4839(3)	2963(2)	27(1)
C(9)	5705(3)	5548(3)	1928(3)	25(1)
C(10)	7429(3)	5038(3)	1561(3)	27(1)
C(11)	7110(3)	4658(3)	448(3)	26(1)
C(12)	7990(4)	5143(4)	77(4)	41(1)
C(13)	4927(3)	1401(3)	3831(2)	20(1)
C(14)	5655(3)	2498(3)	4046(2)	22(1)
C(15)	5569(3)	3550(3)	4742(2)	26(1)
C(16)	4756(3)	3527(3)	5224(3)	28(1)
C(17)	4039(3)	2459(3)	5016(3)	28(1)
C(18)	4128(3)	1396(3)	4332(2)	23(1)
C(19)	3943(3)	-1138(3)	2770(2)	21(1)
C(20)	2817(3)	-1342(3)	2265(3)	26(1)
C(21)	1954(3)	-2238(3)	2194(3)	32(1)
C(22)	2212(3)	-2943(3)	2613(3)	34(1)
C(23)	3325(4)	-2750(3)	3105(3)	32(1)
C(24)	4184(3)	-1853(3)	3183(3)	26(1)
C(25)	6356(3)	-93(3)	3447(2)	20(1)
C(26)	6769(3)	-916(3)	2820(3)	26(1)
C(27)	7729(3)	-1134(3)	3221(3)	32(1)
C(28)	8289(3)	-496(4)	4260(3)	33(1)
C(29)	7889(3)	340(4)	4882(3)	32(1)
C(30)	6921(3)	538(3)	4485(3)	27(1)
C(31)	-173(4)	886(4)	3091(3)	39(1)
C(32)	1154(4)	6170(4)	4655(3)	45(1)
O(1)	1048(2)	2475(2)	105(2)	23(1)
O(2)	6184(2)	3957(2)	-127(2)	28(1)
P(1)	5044(1)	64(1)	2856(1)	18(1)
S(1)	4562(1)	1857(1)	1593(1)	17(1)
S(2)	3575(1)	2820(1)	-132(1)	20(1)
S(3)	1639(1)	-148(1)	-424(1)	21(1)
S(4)	3543(1)	-1676(1)	41(1)	17(1)
Cu(1)	4872(1)	57(1)	1368(1)	17(1)
Sn(1)	2689(1)	1872(1)	703(1)	16(1)
Sn(2)	5407(1)	2920(1)	781(1)	16(1)

## 6 Kristallographische Daten

Sn(3)	6774(1)	684(1)	1049(1)	17(1)
Cl(1)	8146(1)	2481(1)	2554(1)	27(1)
Cl(2)	392(1)	-305(1)	2752(1)	52(1)
Cl(3)	555(1)	1985(1)	4359(1)	48(1)
Cl(4)	1326(1)	4870(1)	4637(1)	47(1)
Cl(5)	77(1)	5867(1)	3582(1)	51(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	19(2)	23(2)	16(1)	9(1)	8(1)	7(1)
C(2)	29(2)	45(2)	25(2)	23(2)	12(1)	16(2)
C(3)	27(2)	23(2)	22(2)	3(1)	10(1)	5(2)
C(4)	20(2)	26(2)	20(2)	12(1)	8(1)	6(1)
C(5)	19(2)	17(2)	24(2)	10(1)	4(1)	1(1)
C(6)	24(2)	37(2)	35(2)	23(2)	11(2)	16(2)
C(7)	19(2)	14(2)	23(2)	6(1)	5(1)	2(1)
C(8)	29(2)	23(2)	19(2)	4(1)	4(1)	7(2)
C(9)	28(2)	16(2)	29(2)	9(1)	10(1)	9(1)
C(10)	24(2)	21(2)	34(2)	13(2)	10(1)	5(1)
C(11)	32(2)	22(2)	40(2)	22(2)	23(2)	15(2)
C(12)	46(2)	44(2)	66(3)	42(2)	39(2)	25(2)
C(13)	23(2)	20(2)	16(1)	11(1)	3(1)	8(1)
C(14)	25(2)	25(2)	18(2)	12(1)	5(1)	8(1)
C(15)	30(2)	20(2)	21(2)	9(1)	0(1)	4(1)
C(16)	35(2)	26(2)	19(2)	6(1)	4(1)	14(2)
C(17)	30(2)	37(2)	20(2)	13(2)	9(1)	16(2)
C(18)	28(2)	25(2)	16(2)	11(1)	7(1)	9(1)
C(19)	26(2)	20(2)	15(1)	6(1)	9(1)	5(1)
C(20)	27(2)	27(2)	24(2)	13(1)	10(1)	6(2)
C(21)	28(2)	34(2)	26(2)	10(2)	11(2)	2(2)
C(22)	41(2)	26(2)	29(2)	11(2)	16(2)	-3(2)
C(23)	49(2)	23(2)	25(2)	13(2)	13(2)	8(2)
C(24)	38(2)	22(2)	20(2)	11(1)	10(1)	7(2)
C(25)	22(2)	21(2)	21(2)	14(1)	6(1)	7(1)
C(26)	30(2)	23(2)	21(2)	10(1)	7(1)	7(2)
C(27)	30(2)	29(2)	43(2)	20(2)	12(2)	14(2)
C(28)	22(2)	39(2)	43(2)	30(2)	4(2)	6(2)
C(29)	27(2)	41(2)	26(2)	20(2)	1(2)	5(2)
C(30)	30(2)	33(2)	19(2)	13(2)	8(1)	11(2)
C(31)	37(2)	48(2)	46(2)	33(2)	15(2)	16(2)
C(32)	33(2)	57(3)	42(2)	26(2)	7(2)	10(2)
O(1)	24(1)	25(1)	22(1)	13(1)	9(1)	10(1)
O(2)	37(1)	26(1)	30(1)	17(1)	16(1)	12(1)

6.29  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 4CH_2Cl_2$  (**29**·4CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

P(1)	21(1)	18(1)	15(1)	9(1)	5(1)	6(1)
S(1)	18(1)	20(1)	18(1)	12(1)	6(1)	7(1)
S(2)	21(1)	24(1)	20(1)	14(1)	7(1)	9(1)
S(3)	17(1)	18(1)	25(1)	7(1)	7(1)	4(1)
S(4)	18(1)	17(1)	16(1)	8(1)	6(1)	5(1)
Cu(1)	20(1)	18(1)	14(1)	9(1)	5(1)	5(1)
Sn(1)	17(1)	17(1)	16(1)	8(1)	5(1)	6(1)
Sn(2)	18(1)	16(1)	16(1)	8(1)	5(1)	5(1)
Sn(3)	17(1)	18(1)	16(1)	9(1)	5(1)	5(1)
Cl(1)	26(1)	24(1)	20(1)	4(1)	1(1)	7(1)
Cl(2)	56(1)	55(1)	65(1)	37(1)	29(1)	29(1)
Cl(3)	52(1)	56(1)	45(1)	32(1)	17(1)	21(1)
Cl(4)	47(1)	52(1)	43(1)	20(1)	24(1)	16(1)
Cl(5)	37(1)	75(1)	34(1)	28(1)	7(1)	3(1)

---

## 6.30 $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$ (30)

Verbindung **30** kristallisierte in Form blassgelber Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	$C_{84}H_{118}Cl_2Cu_2O_8P_2S_{14}Sn_{10}$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	3151.44
Kristallgröße / $mm^3$	0.15·0.12·0.07
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	12.4911(10), 15.0900(13), 15.4207(11)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	91.029(6), 102.416(6), 101.294(6)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2778.2(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.884
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	2.965
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.685/0.811
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	2.70–54.04
Gemessene Reflexe	19994
Unabhängige Reflexe	9740 ( $R_{int} = 0.0961$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	4688
Anzahl der verfeinerten Parameter	562 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.046/0.103
GooF (für alle Reflexe)	0.698
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	1.78/−0.69
CCDC	1011098

6.30  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**30**)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	-3079(10)	10786(8)	2364(7)	39(3)
C(2)	-3025(10)	9850(8)	2708(8)	47(3)
C(3)	-2337(10)	11519(8)	3051(7)	45(3)
C(4)	-4276(10)	10936(8)	2129(8)	49(3)
C(5)	-4441(9)	11714(7)	1528(8)	38(3)
C(6)	-5355(10)	12170(9)	1589(9)	54(3)
C(7)	1461(9)	12477(7)	2747(7)	36(3)
C(8)	1829(11)	11755(8)	3380(7)	46(3)
C(9)	767(9)	13023(7)	3159(7)	37(3)
C(10)	2477(9)	13061(8)	2582(7)	39(3)
C(11)	2256(10)	13612(7)	1761(8)	38(3)
C(12)	3159(9)	14409(7)	1673(9)	46(3)
C(13)	-618(9)	8286(7)	2957(7)	34(3)
C(14)	385(9)	8855(7)	3325(8)	38(3)
C(15)	692(11)	9118(8)	4213(9)	49(3)
C(16)	-46(12)	8780(9)	4764(9)	59(4)
C(17)	-1040(10)	8244(9)	4422(8)	49(3)
C(18)	-1344(11)	7981(8)	3529(8)	49(3)
C(19)	-484(10)	6900(7)	1729(7)	38(3)
C(20)	219(8)	6565(7)	2446(7)	35(3)
C(21)	590(9)	5776(7)	2343(8)	38(3)
C(22)	248(10)	5250(8)	1561(9)	47(3)
C(23)	-435(11)	5563(9)	851(9)	54(3)
C(24)	-791(9)	6367(7)	940(8)	39(3)
C(25)	-2477(10)	7548(7)	1485(8)	40(3)
C(26)	-3050(10)	6660(8)	1610(8)	45(3)
C(27)	-4187(10)	6424(8)	1370(9)	49(3)
C(28)	-4792(10)	7039(8)	963(8)	42(3)
C(29)	-4298(9)	7883(8)	846(7)	40(3)
C(30)	-3140(9)	8144(7)	1103(7)	37(3)
C(31)	5658(10)	2109(7)	5993(8)	40(3)
C(32)	4604(11)	1506(8)	5415(8)	52(3)
C(33)	6713(10)	1966(8)	5749(8)	47(3)
C(34)	5733(10)	2012(8)	7008(8)	45(3)
C(35)	6550(10)	2766(9)	7588(8)	43(3)
C(36)	7265(10)	2520(8)	8442(8)	48(3)
C(37)	8058(9)	4667(8)	3802(8)	39(3)
C(38)	8919(9)	5466(8)	4273(8)	44(3)
C(39)	8335(11)	3769(8)	4232(8)	49(3)
C(40)	7948(10)	4619(8)	2795(8)	47(3)
C(41)	6867(11)	4369(7)	2208(7)	37(3)
C(42)	6786(12)	4226(9)	1242(8)	54(3)

## 6 Kristallographische Daten

O(1)	-3798(6)	11931(5)	1027(5)	41(2)
O(2)	1393(6)	13384(5)	1182(5)	35(2)
O(3)	6620(6)	3530(5)	7364(5)	46(2)
O(4)	6000(6)	4328(5)	2473(5)	45(2)
P(1)	-969(2)	7930(2)	1783(2)	33(1)
S(1)	-656(2)	10316(2)	1672(2)	34(1)
S(2)	-1207(2)	12421(2)	933(2)	36(1)
S(3)	-3311(2)	10219(2)	-210(2)	34(1)
S(4)	-1610(2)	8592(2)	-525(2)	32(1)
S(5)	6988(2)	4836(2)	5801(2)	37(1)
S(6)	5057(2)	3430(2)	4084(2)	38(1)
S(7)	3941(3)	3790(2)	6285(2)	42(1)
Cl(1)	2845(2)	10011(2)	2346(2)	38(1)
Cu(1)	-442(1)	9021(1)	880(1)	33(1)
Sn(1)	-2357(1)	10999(1)	1177(1)	32(1)
Sn(2)	458(1)	11823(1)	1478(1)	30(1)
Sn(3)	1610(1)	9749(1)	835(1)	31(1)
Sn(4)	5521(1)	3532(1)	5727(1)	34(1)
Sn(5)	6473(1)	4766(1)	4154(1)	35(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	46(7)	42(7)	30(6)	4(5)	15(6)	3(6)
C(2)	47(8)	47(7)	57(8)	13(6)	30(7)	10(6)
C(3)	38(7)	57(8)	38(7)	3(6)	11(6)	3(6)
C(4)	48(8)	48(7)	55(8)	2(6)	26(7)	6(6)
C(5)	31(6)	33(6)	48(7)	-8(6)	8(6)	5(5)
C(6)	38(8)	63(9)	63(9)	2(7)	14(7)	15(7)
C(7)	33(7)	30(6)	47(7)	9(5)	10(6)	8(5)
C(8)	55(8)	44(7)	37(7)	9(6)	4(6)	17(6)
C(9)	33(6)	43(7)	30(6)	4(5)	-5(5)	12(5)
C(10)	32(6)	47(7)	34(7)	4(6)	12(5)	-3(5)
C(11)	37(7)	34(6)	47(7)	10(6)	14(6)	13(6)
C(12)	30(7)	41(7)	67(9)	12(6)	14(6)	4(5)
C(13)	28(6)	39(6)	38(7)	12(5)	6(5)	13(5)
C(14)	39(7)	34(6)	43(7)	5(6)	18(6)	1(5)
C(15)	38(7)	46(7)	59(9)	7(7)	6(7)	3(6)
C(16)	70(10)	73(10)	39(8)	16(7)	9(7)	26(8)
C(17)	40(8)	62(8)	40(8)	14(6)	8(6)	-5(7)
C(18)	57(8)	42(7)	46(8)	8(6)	14(7)	3(6)
C(19)	46(7)	36(6)	32(7)	12(5)	17(6)	1(5)
C(20)	21(6)	44(7)	39(7)	11(6)	7(5)	3(5)
C(21)	34(7)	34(6)	52(8)	27(6)	17(6)	12(5)

6.30  $[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**30**)

C(22)	36(7)	44(7)	70(9)	11(7)	27(7)	11(6)
C(23)	58(9)	64(9)	45(8)	-1(7)	19(7)	17(7)
C(24)	37(7)	40(7)	38(7)	5(6)	3(6)	13(6)
C(25)	36(7)	35(6)	49(8)	14(6)	17(6)	-1(5)
C(26)	42(8)	41(7)	43(7)	17(6)	9(6)	-8(6)
C(27)	39(8)	37(7)	68(9)	8(6)	15(7)	-4(6)
C(28)	35(7)	45(7)	43(7)	6(6)	4(6)	3(6)
C(29)	35(7)	44(7)	36(7)	8(6)	0(5)	9(6)
C(30)	30(7)	34(6)	42(7)	9(5)	2(5)	-1(5)
C(31)	36(7)	33(6)	49(7)	9(6)	1(6)	8(5)
C(32)	61(9)	33(7)	50(8)	4(6)	-1(7)	-3(6)
C(33)	35(7)	53(8)	59(8)	16(7)	15(6)	21(6)
C(34)	36(7)	46(7)	55(8)	15(6)	20(6)	3(6)
C(35)	34(7)	51(8)	49(8)	16(6)	13(6)	14(6)
C(36)	50(8)	46(7)	50(8)	17(6)	11(6)	15(6)
C(37)	37(7)	41(7)	41(7)	9(6)	12(6)	10(6)
C(38)	35(7)	45(7)	58(8)	5(6)	9(6)	23(6)
C(39)	53(8)	41(7)	55(8)	12(6)	10(7)	17(6)
C(40)	46(8)	53(8)	49(8)	24(6)	18(7)	14(6)
C(41)	52(8)	26(6)	36(7)	7(5)	15(6)	6(5)
C(42)	64(9)	48(8)	55(9)	16(7)	20(7)	17(7)
O(1)	34(5)	43(5)	46(5)	2(4)	7(4)	8(4)
O(2)	40(5)	32(4)	32(4)	4(3)	8(4)	4(4)
O(3)	38(5)	47(5)	54(5)	26(4)	10(4)	11(4)
O(4)	31(5)	55(5)	42(5)	6(4)	7(4)	-5(4)
P(1)	29(2)	33(2)	38(2)	12(1)	9(1)	4(1)
S(1)	30(2)	34(2)	40(2)	13(1)	9(1)	7(1)
S(2)	32(2)	31(2)	46(2)	8(1)	7(1)	10(1)
S(3)	27(2)	38(2)	38(2)	6(1)	8(1)	5(1)
S(4)	27(2)	33(2)	36(2)	6(1)	6(1)	5(1)
S(5)	39(2)	32(2)	39(2)	9(1)	7(1)	5(1)
S(6)	35(2)	38(2)	37(2)	6(1)	2(1)	3(1)
S(7)	41(2)	39(2)	52(2)	19(2)	20(2)	12(1)
Cl(1)	34(2)	44(2)	34(2)	7(1)	4(1)	8(1)
Cu(1)	31(1)	33(1)	36(1)	10(1)	8(1)	4(1)
Sn(1)	28(1)	31(1)	37(1)	6(1)	8(1)	5(1)
Sn(2)	27(1)	30(1)	34(1)	6(1)	7(1)	5(1)
Sn(3)	26(1)	31(1)	35(1)	8(1)	7(1)	5(1)
Sn(4)	31(1)	33(1)	38(1)	11(1)	7(1)	5(1)
Sn(5)	30(1)	36(1)	38(1)	10(1)	7(1)	6(1)

---

## 6.31 [(R<sup>1</sup>Sn)<sub>4</sub>(AgPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(SnCl)<sub>2</sub>S<sub>8</sub>]<sub>2</sub>·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (31·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **31**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form blassgelber Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Bruker D8 Quest*. Teile von zwei organische Substituenten (C2–C4 sowie C8–C12) sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde jeweils in zwei Lagen mit Besetzungsfaktoren von (0.550(8)/0.450(8) sowie 0.763(5)/0.237(5)) mit den *Restraints* SADI, SIMU und DELU simuliert. Cl3 ist ebenfalls fehlgeordnet. Auch hier wurde die Fehlordnung in zwei Lagen ohne weitere *Restraints* modelliert (Besetzungsfaktoren betragen 0.72(4)/0.28(4)). Das kokristallisierende Dichlormethan-Molekül C32, Cl4, Cl5 liegt auf einer speziellen Position und besitzt deshalb einen Besetzungsfaktor von 0.5.

Summenformel	C <sub>63</sub> H <sub>74</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>8</sub> Sn <sub>6</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	2431.17
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.08·0.06·0.06
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	13.0573(6), 13.4629(6), 14.4264(7)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	93.077(2), 112.475(2), 113.2010(10)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2090.64(17)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.931
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	2.754
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.660/0.745
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.34–54.32
Gemessene Reflexe	27629
Unabhängige Reflexe	9268 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0510)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	7231
Anzahl der verfeinerten Parameter	528 (130 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.031/0.066
GooF (für alle Reflexe)	1.029
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.98/–0.84



6.31  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 3CH_2Cl_2$  (**31**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	4924(4)	7544(3)	-429(3)	25(1)
C(2A)	5920(6)	7332(7)	566(5)	24(2)
C(3A)	5078(8)	8639(6)	-181(9)	39(3)
C(4A)	5203(8)	7269(7)	-1334(7)	20(2)
C(2B)	5535(9)	8180(9)	684(8)	37(3)
C(3B)	4601(9)	8455(8)	-1099(9)	27(3)
C(4B)	5578(10)	7176(9)	-819(10)	26(3)
C(5)	4761(4)	6118(4)	-1794(3)	21(1)
C(6)	5301(5)	5915(4)	-2485(4)	37(1)
C(7)	561(5)	8038(4)	-2373(4)	38(1)
C(8A)	751(6)	8899(5)	-1445(5)	37(1)
C(9A)	1681(7)	8553(6)	-2582(6)	47(1)
C(10A)	-660(6)	7722(6)	-3305(5)	44(1)
C(11A)	-994(7)	6708(6)	-4062(5)	44(1)
C(12A)	-1549(8)	6693(8)	-5196(5)	62(2)
C(8B)	-480(20)	8224(18)	-2479(17)	40(3)
C(9B)	1830(20)	8986(18)	-1872(19)	48(3)
C(10B)	338(18)	7702(14)	-3481(8)	44(2)
C(11B)	-671(19)	6628(11)	-4242(11)	46(2)
C(12B)	-1400(30)	6260(20)	-5404(11)	55(4)
C(13)	2684(3)	9125(3)	2748(3)	17(1)
C(14)	2344(4)	9379(3)	1786(3)	25(1)
C(15)	2242(4)	10363(3)	1674(4)	30(1)
C(16)	2483(4)	11089(3)	2533(4)	28(1)
C(17)	2809(4)	10842(3)	3484(4)	25(1)
C(18)	2908(3)	9857(3)	3596(3)	20(1)
C(19)	2801(3)	7553(3)	4034(3)	15(1)
C(20)	3866(4)	7964(3)	4961(3)	19(1)
C(21)	3821(4)	7703(3)	5859(3)	22(1)
C(22)	2707(4)	7016(4)	5858(3)	28(1)
C(23)	1636(4)	6604(4)	4934(4)	39(1)
C(24)	1678(4)	6861(4)	4030(3)	30(1)
C(25)	4401(3)	8208(3)	3050(3)	15(1)
C(26)	4703(4)	7358(3)	2876(3)	22(1)
C(27)	5926(4)	7603(4)	3112(3)	30(1)
C(28)	6844(4)	8695(4)	3505(3)	28(1)
C(29)	6542(4)	9541(4)	3663(4)	32(1)
C(30)	5318(4)	9291(3)	3427(3)	25(1)
O(1)	3853(3)	5409(3)	-1782(2)	35(1)
O(2)	-878(3)	5920(3)	-3772(2)	42(1)
P(1)	2803(1)	7820(1)	2813(1)	14(1)
S(1)	2117(1)	7138(1)	-47(1)	16(1)

## 6 Kristallographische Daten

S(2)	1366(1)	5532(1)	-2418(1)	17(1)
S(3)	3221(1)	4893(1)	285(1)	19(1)
S(4)	1476(1)	4511(1)	1756(1)	14(1)
Cl(1)	-1142(1)	7888(1)	-29(1)	23(1)
Ag(1)	1260(1)	6265(1)	1290(1)	15(1)
Sn(1)	3107(1)	6216(1)	-723(1)	15(1)
Sn(2)	462(1)	6532(1)	-1829(1)	15(1)
Sn(3)	-1005(1)	6128(1)	123(1)	13(1)
C(31)	394(5)	1425(4)	7308(4)	45(1)
Cl(2)	-172(1)	696(1)	6024(1)	41(1)
Cl(3A)	1357(13)	2816(6)	7569(5)	59(2)
Cl(3B)	1597(16)	2711(19)	7608(15)	54(4)
C(32)	3941(8)	5200(7)	4544(7)	31(2)
Cl(4)	3846(3)	3888(2)	4707(2)	38(1)
Cl(5)	5486(2)	6229(2)	5091(2)	33(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	16(2)	23(2)	26(2)	0(2)	15(2)	-6(2)
C(2A)	13(4)	40(5)	12(4)	1(3)	3(3)	7(3)
C(3A)	28(5)	19(4)	69(8)	2(5)	29(5)	3(4)
C(4A)	11(4)	31(5)	17(5)	11(4)	8(4)	7(4)
C(2B)	17(5)	48(7)	22(6)	8(5)	0(4)	-1(5)
C(3B)	22(5)	19(5)	39(7)	11(5)	20(5)	3(4)
C(4B)	17(6)	20(5)	38(8)	6(5)	14(6)	5(4)
C(5)	22(2)	32(2)	19(2)	14(2)	11(2)	20(2)
C(6)	50(3)	57(3)	40(3)	32(3)	37(3)	39(3)
C(7)	70(2)	46(2)	41(2)	33(2)	43(2)	46(2)
C(8A)	66(3)	36(3)	50(3)	29(2)	48(3)	39(3)
C(9A)	82(3)	43(3)	56(3)	34(2)	56(3)	40(3)
C(10A)	75(2)	57(2)	38(2)	30(2)	35(2)	51(2)
C(11A)	71(2)	65(2)	32(2)	26(2)	32(2)	53(2)
C(12A)	87(3)	83(4)	34(3)	28(3)	22(3)	57(3)
C(8B)	69(4)	46(4)	44(4)	30(3)	41(3)	45(3)
C(9B)	79(5)	44(4)	49(5)	37(4)	41(4)	38(4)
C(10B)	73(2)	57(2)	38(2)	30(2)	36(2)	49(2)
C(11B)	73(2)	65(2)	32(2)	26(2)	31(2)	51(2)
C(12B)	84(5)	73(5)	31(5)	26(4)	24(4)	55(4)
C(13)	14(2)	15(2)	17(2)	2(2)	5(2)	4(2)
C(14)	36(2)	16(2)	21(2)	5(2)	12(2)	11(2)
C(15)	44(3)	21(2)	27(3)	10(2)	16(2)	16(2)
C(16)	27(2)	16(2)	43(3)	8(2)	17(2)	10(2)
C(17)	21(2)	17(2)	34(3)	-2(2)	11(2)	7(2)

6.31  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot 3CH_2Cl_2$  (**31**·3CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

C(18)	18(2)	21(2)	17(2)	2(2)	6(2)	8(2)
C(19)	17(2)	14(2)	11(2)	-1(2)	7(2)	5(2)
C(20)	18(2)	20(2)	15(2)	4(2)	6(2)	5(2)
C(21)	25(2)	26(2)	16(2)	7(2)	9(2)	13(2)
C(22)	36(3)	32(2)	19(2)	7(2)	15(2)	14(2)
C(23)	30(3)	45(3)	35(3)	4(2)	22(2)	2(2)
C(24)	16(2)	39(3)	21(2)	2(2)	9(2)	1(2)
C(25)	14(2)	20(2)	9(2)	5(2)	4(2)	5(2)
C(26)	18(2)	20(2)	23(2)	6(2)	6(2)	7(2)
C(27)	25(2)	37(3)	30(3)	12(2)	9(2)	19(2)
C(28)	19(2)	48(3)	17(2)	10(2)	10(2)	12(2)
C(29)	18(2)	30(2)	32(3)	-4(2)	11(2)	-3(2)
C(30)	25(2)	21(2)	26(2)	-1(2)	15(2)	4(2)
O(1)	21(2)	35(2)	39(2)	-11(2)	19(2)	2(1)
O(2)	68(2)	63(2)	26(2)	23(1)	27(1)	52(2)
P(1)	13(1)	13(1)	10(1)	0(1)	3(1)	3(1)
S(1)	14(1)	16(1)	17(1)	2(1)	9(1)	4(1)
S(2)	20(1)	21(1)	16(1)	6(1)	11(1)	11(1)
S(3)	13(1)	22(1)	22(1)	8(1)	7(1)	9(1)
S(4)	13(1)	17(1)	12(1)	3(1)	4(1)	8(1)
Cl(1)	26(1)	19(1)	26(1)	8(1)	11(1)	12(1)
Ag(1)	13(1)	14(1)	11(1)	0(1)	1(1)	5(1)
Sn(1)	12(1)	15(1)	19(1)	4(1)	9(1)	4(1)
Sn(2)	19(1)	18(1)	16(1)	9(1)	12(1)	11(1)
Sn(3)	11(1)	16(1)	11(1)	4(1)	4(1)	6(1)
C(31)	42(3)	36(3)	40(3)	1(2)	22(3)	0(2)
Cl(2)	26(1)	36(1)	47(1)	-13(1)	16(1)	5(1)
Cl(3A)	113(4)	20(2)	27(2)	3(1)	30(2)	15(3)
Cl(3B)	44(6)	40(8)	58(7)	-17(5)	39(4)	-10(4)
C(32)	29(5)	25(5)	25(5)	0(4)	4(4)	7(4)
Cl(4)	44(2)	23(1)	51(2)	8(1)	25(1)	14(1)
Cl(5)	32(1)	29(1)	29(1)	4(1)	14(1)	5(1)

---

6.32  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (32)

Verbindung **32** kristallisierte in Form blassgelber Blöcke. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	C <sub>84</sub> H <sub>118</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> S <sub>14</sub> Sn <sub>10</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	3240.10
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.20·0.20·0.18
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	12.5280(4), 15.2617(5), 15.4195(5)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	91.365(3), 102.845(2), 100.328(2)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2821.60(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.907
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	2.890
Absorptionskorrektur	sphärisch
min./max. Transmission	0.419/0.429
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.40–53.42
Gemessene Reflexe	28531
Unabhängige Reflexe	11905 ( $R_{int} = 0.1340$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	10828
Anzahl der verfeinerten Parameter	562 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.037/0.070
GooF (für alle Reflexe)	0.698
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	2.06/−1.62
CCDC	1011099

6.32  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**32**)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	-3052(3)	800(2)	2380(2)	21(1)
C(2)	-3012(3)	-135(2)	2704(2)	33(1)
C(3)	-2353(3)	1513(2)	3096(2)	31(1)
C(4)	-4240(3)	947(2)	2114(2)	27(1)
C(5)	-4392(3)	1729(2)	1553(2)	24(1)
C(6)	-5315(3)	2195(2)	1607(2)	33(1)
C(7)	1494(2)	2471(2)	2809(2)	18(1)
C(8)	1902(3)	1770(2)	3420(2)	26(1)
C(9)	790(3)	3003(2)	3232(2)	24(1)
C(10)	2483(3)	3091(2)	2596(2)	21(1)
C(11)	2231(3)	3593(2)	1776(2)	21(1)
C(12)	3080(3)	4385(2)	1668(2)	33(1)
C(13)	540(2)	3239(2)	-1764(2)	18(1)
C(14)	-191(3)	3536(2)	-2466(2)	23(1)
C(15)	-560(3)	4334(2)	-2359(2)	31(1)
C(16)	-185(3)	4842(2)	-1559(3)	35(1)
C(17)	538(3)	4548(2)	-854(2)	32(1)
C(18)	660(3)	1821(2)	-2992(2)	20(1)
C(19)	-354(3)	1245(2)	-3332(2)	26(1)
C(20)	-648(3)	946(2)	-4228(2)	34(1)
C(21)	68(4)	1212(3)	-4774(2)	39(1)
C(22)	1070(4)	1785(3)	-4440(2)	40(1)
C(23)	1376(3)	2088(2)	-3547(2)	30(1)
C(24)	2524(2)	2510(2)	-1501(2)	18(1)
C(25)	3130(3)	1894(2)	-1079(2)	21(1)
C(26)	4284(3)	2106(2)	-807(2)	26(1)
C(27)	4841(3)	2943(2)	-946(2)	27(1)
C(28)	4253(3)	3560(2)	-1363(2)	28(1)
C(29)	3098(3)	3339(2)	-1645(2)	25(1)
C(30)	8025(3)	4624(2)	3814(2)	21(1)
C(31)	8331(3)	3768(2)	4226(2)	27(1)
C(32)	8896(3)	5438(2)	4262(2)	28(1)
C(33)	7930(3)	4571(2)	2804(2)	30(1)
C(34)	6801(3)	4361(2)	2205(2)	23(1)
C(35)	6727(3)	4197(2)	1223(2)	32(1)
C(36)	5700(3)	2180(2)	6024(2)	24(1)
C(37)	6747(3)	1997(2)	5763(2)	33(1)
C(38)	4667(3)	1561(2)	5463(2)	34(1)
C(39)	5776(3)	2068(2)	7015(2)	26(1)
C(40)	6603(3)	2798(2)	7596(2)	24(1)
C(41)	7343(3)	2571(2)	8438(2)	32(1)
C(42)	892(3)	3746(2)	-948(2)	26(1)

## 6 Kristallographische Daten

O(1)	-3747(2)	1958(1)	1062(1)	25(1)
O(2)	1364(2)	3359(1)	1206(1)	20(1)
O(3)	5964(2)	4350(2)	2484(1)	28(1)
O(4)	6677(2)	3572(1)	7384(1)	26(1)
P(1)	1007(1)	2184(1)	-1812(1)	16(1)
S(1)	-599(1)	369(1)	1783(1)	17(1)
S(2)	-1196(1)	2395(1)	950(1)	18(1)
S(3)	-3326(1)	193(1)	-142(1)	17(1)
S(4)	1708(1)	1439(1)	650(1)	14(1)
S(5)	5074(1)	3441(1)	4087(1)	21(1)
S(6)	6981(1)	4834(1)	5803(1)	19(1)
S(7)	6037(1)	6182(1)	3722(1)	24(1)
Cl(1)	-2957(1)	11(1)	-2364(1)	21(1)
Ag(1)	332(1)	1052(1)	-859(1)	17(1)
Sn(1)	-2304(1)	1002(1)	1223(1)	15(1)
Sn(2)	478(1)	1821(1)	1546(1)	14(1)
Sn(3)	-1734(1)	200(1)	-858(1)	14(1)
Sn(4)	6458(1)	4755(1)	4153(1)	16(1)
Sn(5)	5540(1)	3553(1)	5729(1)	16(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	24(2)	27(1)	15(1)	1(1)	9(1)	5(1)
C(2)	43(2)	34(2)	30(2)	11(1)	22(2)	7(2)
C(3)	33(2)	43(2)	17(1)	-6(1)	6(1)	2(2)
C(4)	21(2)	33(2)	29(2)	-1(1)	14(1)	3(1)
C(5)	18(2)	27(1)	26(2)	-9(1)	3(1)	3(1)
C(6)	21(2)	37(2)	42(2)	-10(1)	7(2)	9(1)
C(7)	19(2)	21(1)	12(1)	-4(1)	1(1)	6(1)
C(8)	32(2)	33(2)	12(1)	3(1)	0(1)	11(1)
C(9)	22(2)	30(1)	21(1)	-7(1)	8(1)	7(1)
C(10)	18(2)	26(1)	18(1)	-5(1)	1(1)	5(1)
C(11)	21(2)	20(1)	23(1)	-5(1)	7(1)	6(1)
C(12)	28(2)	26(2)	40(2)	-2(1)	6(2)	-5(1)
C(13)	18(2)	19(1)	20(1)	8(1)	9(1)	6(1)
C(14)	21(2)	24(1)	24(1)	10(1)	6(1)	5(1)
C(15)	24(2)	31(2)	43(2)	19(1)	11(2)	13(1)
C(16)	36(2)	27(2)	52(2)	8(1)	24(2)	16(1)
C(17)	36(2)	31(2)	35(2)	-1(1)	15(2)	12(1)
C(18)	25(2)	20(1)	16(1)	6(1)	3(1)	9(1)
C(19)	30(2)	26(1)	21(1)	4(1)	5(1)	5(1)
C(20)	36(2)	36(2)	26(2)	-3(1)	-1(1)	6(2)
C(21)	52(3)	49(2)	15(1)	-2(1)	3(2)	15(2)

6.32  $[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$  (**32**)

C(22)	47(2)	54(2)	22(2)	5(1)	16(2)	7(2)
C(23)	35(2)	35(2)	20(1)	5(1)	8(1)	3(1)
C(24)	20(2)	20(1)	14(1)	4(1)	7(1)	6(1)
C(25)	24(2)	25(1)	17(1)	6(1)	8(1)	8(1)
C(26)	25(2)	37(2)	20(1)	7(1)	5(1)	13(1)
C(27)	18(2)	40(2)	22(1)	-3(1)	6(1)	4(1)
C(28)	25(2)	28(2)	31(2)	4(1)	8(1)	0(1)
C(29)	25(2)	24(1)	27(2)	8(1)	7(1)	6(1)
C(30)	20(2)	24(1)	21(1)	4(1)	5(1)	8(1)
C(31)	27(2)	26(1)	33(2)	6(1)	10(1)	13(1)
C(32)	19(2)	27(2)	38(2)	2(1)	8(1)	4(1)
C(33)	30(2)	38(2)	25(2)	10(1)	11(1)	9(1)
C(34)	32(2)	17(1)	20(1)	4(1)	8(1)	3(1)
C(35)	43(2)	30(2)	22(2)	0(1)	12(1)	2(1)
C(36)	30(2)	17(1)	25(1)	6(1)	6(1)	9(1)
C(37)	41(2)	29(2)	36(2)	8(1)	15(2)	16(2)
C(38)	45(2)	20(1)	34(2)	4(1)	4(2)	4(1)
C(39)	33(2)	22(1)	25(2)	10(1)	8(1)	10(1)
C(40)	28(2)	26(1)	23(1)	9(1)	11(1)	11(1)
C(41)	34(2)	36(2)	29(2)	14(1)	7(1)	14(2)
C(50)	29(2)	29(2)	21(1)	4(1)	8(1)	9(1)
O(1)	21(1)	27(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	8(1)
O(2)	19(1)	20(1)	21(1)	0(1)	3(1)	6(1)
O(3)	26(1)	37(1)	19(1)	2(1)	5(1)	3(1)
O(4)	33(1)	24(1)	22(1)	9(1)	5(1)	9(1)
P(1)	19(1)	16(1)	13(1)	6(1)	5(1)	4(1)
S(1)	19(1)	16(1)	17(1)	4(1)	7(1)	5(1)
S(2)	17(1)	16(1)	23(1)	4(1)	3(1)	5(1)
S(3)	16(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
S(4)	17(1)	15(1)	13(1)	2(1)	4(1)	4(1)
S(5)	22(1)	22(1)	16(1)	2(1)	2(1)	1(1)
S(6)	23(1)	19(1)	15(1)	2(1)	2(1)	2(1)
S(7)	27(1)	23(1)	28(1)	13(1)	14(1)	11(1)
Cl(1)	24(1)	25(1)	15(1)	4(1)	2(1)	8(1)
Ag(1)	19(1)	17(1)	14(1)	5(1)	4(1)	2(1)
Sn(1)	17(1)	16(1)	14(1)	1(1)	6(1)	4(1)
Sn(2)	16(1)	14(1)	11(1)	1(1)	3(1)	5(1)
Sn(3)	15(1)	14(1)	14(1)	3(1)	4(1)	4(1)
Sn(4)	18(1)	18(1)	14(1)	4(1)	4(1)	5(1)
Sn(5)	19(1)	16(1)	16(1)	5(1)	4(1)	5(1)

---

### 6.33 [(R<sup>4</sup>Sn)<sub>10</sub>Ag<sub>10</sub>S<sub>20</sub>].3.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (33·3.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

**33·3.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** kristallisierte in Form orangefarbener Oktaeder. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. N–H-Protonen wurden nicht auf der Differenz-FOURIER Karte gefunden. Ein organischer Substituent ist fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Positionen modelliert (C32A/C32B, C33A/C33B, C34A/C34B, N12A/N12B; 0.580(13)/0.420(13)). Zusätzlich sind zwei CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Moleküle fehlgeordnet. Im ersten Molekül wurde eine Cl-Position in zwei Lagen modelliert (Cl4A/Cl4B; 0.607(10)/ 0.393(10)). Im zweiten Molekül wurde die Position des zentralen C-Atoms C64 in zwei Lagen (0.5/0.5) modelliert. Teilweise wurden die thermischen Auslenkungsparameter der CH<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Moleküle mit *Restraints* oder isotrop verfeinert. Das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Molekül C63, Cl5, Cl6 wird durch Symmetrie fehlgeordnet und besitzt deshalb einen Besetzungsfaktor von 0.5.

Summenformel	C <sub>63.5</sub> H <sub>127</sub> Ag <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> N <sub>20</sub> S <sub>20</sub> Sn <sub>10</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	4325.80
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.17·0.14·0.14
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	30.8293(3), 30.8293(3), 54.2835(7)
Zellwinkel α, β, γ / °	90, 90, 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	51593.5(10)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	16
Röntgenographische Dichte ρ <sub>calc</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	2.228
Absorptionskoeffizient μ(MoK <sub>α</sub> ) / mm <sup>-1</sup>	3.885
Absorptionskorrektur	<i>gaussian</i>
min./max. Transmission	0.317/0.332
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich 2θ / °	2.60–54.44
Gemessene Reflexe	135399
Unabhängige Reflexe	25331 (R <sub>int</sub> = 0.1191)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	19628
Anzahl der verfeinerten Parameter	1234 (11 <i>Restraints</i> )
R <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/wR <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.041/0.097
GooF (für alle Reflexe)	1.009
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	2.27/–1.63
CCDC	1011100



6.33  $[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$  (**33**·3.5 $CH_2Cl_2$ )

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	584(2)	6768(2)	4758(1)	35(1)
C(2)	733(3)	7237(2)	4787(1)	45(2)
C(3)	492(3)	6559(3)	5010(1)	52(2)
C(4)	177(2)	6734(2)	4598(1)	39(2)
C(5)	252(2)	6817(2)	4328(1)	34(1)
C(6)	-126(2)	6895(3)	4161(2)	49(2)
C(7)	1059(2)	4734(2)	4689(1)	42(2)
C(8)	803(3)	4614(3)	4460(2)	67(3)
C(9)	762(3)	4776(3)	4915(2)	60(2)
C(10)	1421(2)	4396(2)	4735(1)	41(2)
C(11)	1785(2)	4551(2)	4905(1)	31(1)
C(12)	2082(2)	4222(2)	5011(1)	35(1)
C(13)	2196(2)	6996(2)	3388(1)	29(1)
C(14)	1951(2)	7102(2)	3153(1)	41(2)
C(15)	2029(2)	7256(2)	3606(1)	38(2)
C(16)	2683(2)	7073(2)	3356(1)	34(1)
C(17)	2909(2)	6749(2)	3192(1)	34(1)
C(18)	3321(2)	6868(2)	3063(1)	42(2)
C(19)	605(2)	5707(2)	3196(1)	32(1)
C(20)	652(3)	5920(3)	2944(1)	44(2)
C(21)	321(2)	5974(3)	3367(1)	41(2)
C(22)	438(2)	5240(2)	3167(1)	34(1)
C(23)	766(2)	4917(2)	3082(1)	30(1)
C(24)	632(2)	4457(2)	3039(1)	40(2)
C(25)	2886(3)	3569(2)	3769(1)	42(2)
C(26)	3306(3)	3572(3)	3621(1)	52(2)
C(27)	2863(3)	3171(2)	3933(2)	51(2)
C(28)	2483(3)	3594(2)	3604(2)	50(2)
C(29)	2076(3)	3770(2)	3715(1)	46(2)
C(30)	1654(3)	3713(3)	3581(2)	71(3)
C(31)	4036(3)	7646(2)	3830(1)	46(2)
C(32A)	4212(6)	7531(5)	3588(3)	63(5)
C(33A)	3564(5)	7893(5)	3775(3)	54(4)
C(34A)	4305(5)	7960(4)	3971(2)	41(3)
C(32B)	4561(6)	7552(5)	3776(3)	41(5)
C(33B)	3808(6)	7666(6)	3606(3)	39(4)
C(34B)	4039(8)	8045(6)	3992(3)	37(4)
C(35)	4188(2)	7989(2)	4252(1)	38(2)
C(36)	4344(3)	8368(3)	4400(2)	56(2)
C(37)	4649(2)	5607(2)	3922(1)	37(2)
C(38)	4921(3)	5803(3)	3714(2)	52(2)
C(39)	4913(2)	5588(3)	4163(2)	48(2)

## 6 Kristallographische Daten

C(40)	4481(2)	5157(2)	3857(1)	41(2)
C(41)	4099(2)	5148(2)	3683(1)	35(1)
C(42)	3989(3)	4744(2)	3544(1)	45(2)
C(43)	2676(2)	7147(2)	5183(1)	30(1)
C(44)	2733(2)	7421(2)	4953(1)	35(1)
C(45)	2862(2)	7376(2)	5408(1)	41(2)
C(46)	2195(2)	7038(2)	5227(1)	36(2)
C(47)	2108(2)	6637(2)	5375(1)	31(1)
C(48)	1670(2)	6580(2)	5486(1)	39(2)
C(49)	4590(2)	6770(2)	5377(1)	36(2)
C(50)	4942(2)	6780(3)	5179(2)	47(2)
C(51)	4391(3)	7219(2)	5410(2)	46(2)
C(52)	4772(3)	6613(2)	5624(1)	43(2)
C(53)	4823(2)	6131(2)	5650(1)	33(1)
C(54)	5153(2)	5954(2)	5822(1)	40(2)
C(55)	3638(2)	3694(2)	4767(1)	35(2)
C(56)	3885(3)	3399(2)	4586(1)	44(2)
C(57)	3266(2)	3449(2)	4887(1)	41(2)
C(58)	3943(2)	3884(2)	4958(1)	37(2)
C(59)	4217(2)	4265(2)	4882(1)	36(2)
C(60)	4563(2)	4436(3)	5051(1)	47(2)
N(1)	643(2)	6798(2)	4255(1)	37(1)
N(2)	739(2)	6870(2)	4004(1)	49(2)
N(3)	1813(2)	4961(2)	4934(1)	29(1)
N(4)	2132(2)	5125(2)	5093(1)	36(1)
N(5)	2743(2)	6372(2)	3182(1)	27(1)
N(6)	2938(2)	6031(2)	3050(1)	37(1)
N(7)	1164(2)	5041(2)	3074(1)	31(1)
N(8)	1489(2)	4737(2)	3014(1)	40(1)
N(9)	2114(2)	3982(2)	3910(1)	41(1)
N(10)	1746(2)	4169(2)	4023(1)	43(1)
N(11)	4052(2)	7645(2)	4348(1)	41(1)
N(12B)	3944(5)	7660(4)	4598(2)	38(3)
N(12A)	4197(7)	7561(5)	4615(3)	38(4)
N(13)	3863(2)	5492(2)	3676(1)	31(1)
N(14)	3496(2)	5507(2)	3524(1)	32(1)
N(15)	2406(2)	6352(2)	5379(1)	29(1)
N(16)	2342(2)	5940(2)	5479(1)	36(1)
N(17)	4560(2)	5900(2)	5523(1)	35(1)
N(18)	4589(2)	5439(2)	5542(1)	41(1)
N(19)	4120(2)	4445(2)	4672(1)	30(1)
N(20)	4355(2)	4811(2)	4591(1)	38(1)
S(1)	829(1)	5750(1)	4372(1)	30(1)

6.33  $[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$  (**33**·3.5 $CH_2Cl_2$ )

S(2)	1730(1)	6713(1)	4387(1)	32(1)
S(3)	1437(1)	5960(1)	4906(1)	30(1)
S(4)	1351(1)	6282(1)	3631(1)	31(1)
S(5)	1272(1)	5066(1)	3664(1)	33(1)
S(6)	1891(1)	5803(1)	3130(1)	32(1)
S(7)	2635(1)	4017(1)	4425(1)	34(1)
S(8)	1948(1)	5316(1)	4323(1)	34(1)
S(9)	2507(1)	5926(1)	3760(1)	28(1)
S(10)	2742(1)	4816(1)	3802(1)	31(1)
S(11)	4415(1)	6632(1)	4231(1)	34(1)
S(12)	3153(1)	7044(1)	4246(1)	32(1)
S(13)	3742(1)	6535(1)	3711(1)	31(1)
S(14)	3715(1)	6808(1)	4948(1)	33(1)
S(15)	4297(1)	5767(1)	4954(1)	35(1)
S(16)	3447(1)	6212(1)	5482(1)	31(1)
S(17)	3628(1)	4296(1)	4134(1)	30(1)
S(18)	3631(1)	5711(1)	4296(1)	33(1)
S(19)	2830(1)	5980(1)	4857(1)	27(1)
S(20)	3156(1)	4850(1)	4791(1)	30(1)
Ag(1)	2226(1)	6293(1)	4642(1)	33(1)
Ag(2)	2022(1)	6105(1)	4125(1)	42(1)
Ag(3)	1201(1)	5677(1)	3974(1)	41(1)
Ag(4)	2023(1)	5164(1)	3797(1)	41(1)
Ag(5)	2583(1)	5070(1)	4524(1)	32(1)
Ag(6)	3178(1)	6354(1)	4489(1)	37(1)
Ag(7)	2883(1)	6483(1)	3977(1)	31(1)
Ag(8)	4118(1)	6325(1)	4619(1)	43(1)
Ag(9)	3580(1)	5530(1)	4813(1)	35(1)
Ag(10)	3144(1)	5238(1)	4091(1)	33(1)
Sn(1)	1090(1)	6408(1)	4563(1)	28(1)
Sn(2)	1398(1)	5345(1)	4635(1)	28(1)
Sn(3)	2104(1)	6304(1)	3450(1)	25(1)
Sn(4)	1242(1)	5631(1)	3359(1)	26(1)
Sn(5)	2854(1)	4137(1)	4006(1)	28(1)
Sn(6)	3850(1)	7088(1)	4055(1)	30(1)
Sn(7)	4075(1)	6008(1)	3974(1)	28(1)
Sn(8)	3029(1)	6536(1)	5145(1)	26(1)
Sn(9)	4105(1)	6315(1)	5245(1)	28(1)
Sn(10)	3385(1)	4238(1)	4552(1)	26(1)
C(61)	3229(4)	5013(3)	5424(2)	74(3)
Cl(1)	3699(1)	4686(1)	5450(1)	81(1)
Cl(2)	2939(1)	5054(1)	5693(1)	56(1)
C(62)	1613(4)	3332(5)	4447(2)	135(7)

## 6 Kristallographische Daten

Cl(3)	1593(2)	3153(1)	4738(1)	139(2)
Cl(4A)	1204(3)	3173(3)	4239(1)	151(4)
Cl(4B)	1660(3)	2948(2)	4276(1)	90(4)
C(63)	348(3)	7414(2)	5510(1)	186(3)
Cl(5)	690(4)	7146(4)	5720(2)	186(3)
Cl(6)	-167(3)	7362(4)	5496(2)	186(3)
C(64A)	4346(9)	3592(15)	3591(13)	310(4)
C(64B)	4947(13)	3256(11)	3594(13)	310(4)
Cl(7)	4842(4)	3810(4)	3498(2)	310(4)
Cl(8)	4457(4)	3098(4)	3753(2)	310(4)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	36(4)	35(4)	34(3)	0(3)	5(3)	13(3)
C(2)	47(4)	43(4)	45(4)	-3(3)	-8(3)	13(3)
C(3)	56(5)	57(5)	44(4)	12(4)	14(4)	27(4)
C(4)	31(4)	39(4)	46(4)	2(3)	7(3)	8(3)
C(5)	29(3)	32(3)	42(3)	-4(3)	-4(3)	6(3)
C(6)	39(4)	40(4)	67(5)	1(4)	-12(4)	5(3)
C(7)	30(4)	32(4)	64(4)	12(3)	-12(3)	-8(3)
C(8)	51(5)	39(5)	111(8)	7(5)	-35(5)	-11(4)
C(9)	36(4)	52(5)	93(6)	25(5)	13(4)	-5(4)
C(10)	36(4)	27(3)	60(4)	11(3)	-13(3)	-3(3)
C(11)	25(3)	35(4)	34(3)	10(3)	0(3)	4(3)
C(12)	38(4)	31(3)	34(3)	5(3)	3(3)	6(3)
C(13)	36(3)	18(3)	33(3)	-1(2)	4(3)	5(3)
C(14)	47(4)	36(4)	40(4)	6(3)	-3(3)	11(3)
C(15)	48(4)	22(3)	44(4)	-10(3)	9(3)	5(3)
C(16)	44(4)	18(3)	39(3)	3(3)	4(3)	-3(3)
C(17)	34(4)	34(4)	34(3)	6(3)	4(3)	-1(3)
C(18)	45(4)	36(4)	45(4)	1(3)	11(3)	-15(3)
C(19)	22(3)	39(4)	34(3)	1(3)	-1(3)	6(3)
C(20)	47(4)	45(4)	40(4)	9(3)	-8(3)	9(3)
C(21)	26(3)	50(4)	46(4)	-7(3)	-1(3)	2(3)
C(22)	19(3)	43(4)	38(3)	-5(3)	0(3)	4(3)
C(23)	31(3)	41(4)	18(3)	0(2)	-2(2)	-4(3)
C(24)	35(4)	41(4)	45(4)	-8(3)	6(3)	-1(3)
C(25)	54(5)	23(3)	48(4)	-6(3)	-12(3)	2(3)
C(26)	63(5)	46(5)	46(4)	-17(3)	6(4)	3(4)
C(27)	54(5)	25(4)	74(5)	1(4)	-7(4)	-4(3)
C(28)	58(5)	31(4)	60(5)	-12(3)	-17(4)	-8(4)
C(29)	45(4)	35(4)	58(4)	0(3)	-19(4)	-7(3)
C(30)	60(6)	63(6)	90(7)	-11(5)	-35(5)	-9(5)

6.33  $[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$  (**33**·3.5 $CH_2Cl_2$ )

C(31)	60(5)	36(4)	43(4)	7(3)	12(4)	-13(4)
C(32A)	111(15)	33(7)	45(7)	4(6)	25(8)	-27(8)
C(33A)	62(9)	42(8)	57(8)	18(6)	-19(7)	-4(7)
C(34A)	41(8)	24(6)	56(8)	11(5)	6(7)	-4(6)
C(32B)	43(10)	30(9)	50(10)	-7(7)	20(8)	-14(7)
C(33B)	41(10)	34(9)	44(9)	-1(7)	3(8)	3(8)
C(34B)	46(12)	37(10)	29(8)	8(7)	5(8)	12(9)
C(35)	39(4)	28(3)	47(4)	-1(3)	3(3)	-6(3)
C(36)	83(6)	36(4)	48(4)	2(3)	-5(4)	-25(4)
C(37)	26(3)	31(4)	54(4)	1(3)	4(3)	4(3)
C(38)	35(4)	55(5)	67(5)	9(4)	11(4)	7(4)
C(39)	27(4)	43(4)	75(5)	5(4)	-1(3)	4(3)
C(40)	31(4)	35(4)	56(4)	6(3)	-3(3)	14(3)
C(41)	36(4)	30(3)	39(3)	1(3)	13(3)	2(3)
C(42)	55(5)	33(4)	46(4)	-4(3)	2(3)	9(3)
C(43)	26(3)	23(3)	41(3)	-1(3)	-2(3)	0(3)
C(44)	39(4)	26(3)	38(3)	4(3)	-3(3)	-1(3)
C(45)	47(4)	34(4)	41(4)	-1(3)	-6(3)	-4(3)
C(46)	35(4)	29(3)	42(3)	5(3)	-2(3)	7(3)
C(47)	26(3)	36(4)	31(3)	-5(3)	-1(2)	4(3)
C(48)	26(3)	40(4)	50(4)	4(3)	4(3)	4(3)
C(49)	26(3)	25(3)	57(4)	-5(3)	-10(3)	-6(3)
C(50)	35(4)	42(4)	64(5)	2(4)	-2(3)	-16(3)
C(51)	42(4)	31(4)	66(5)	-2(3)	-9(4)	-3(3)
C(52)	43(4)	41(4)	46(4)	-6(3)	-10(3)	-4(3)
C(53)	29(3)	42(4)	28(3)	-2(3)	-5(3)	4(3)
C(54)	32(4)	45(4)	42(4)	3(3)	-6(3)	10(3)
C(55)	40(4)	25(3)	39(3)	11(3)	0(3)	8(3)
C(56)	49(4)	34(4)	48(4)	-1(3)	4(3)	13(3)
C(57)	45(4)	27(3)	51(4)	16(3)	4(3)	0(3)
C(58)	37(4)	39(4)	35(3)	12(3)	-5(3)	6(3)
C(59)	28(3)	36(4)	44(4)	1(3)	-3(3)	7(3)
C(60)	34(4)	58(5)	49(4)	7(4)	-13(3)	5(4)
N(1)	42(3)	33(3)	36(3)	3(2)	1(2)	10(3)
N(2)	66(4)	43(4)	37(3)	11(3)	15(3)	19(3)
N(3)	24(3)	29(3)	35(3)	9(2)	3(2)	-1(2)
N(4)	32(3)	37(3)	38(3)	6(2)	-4(2)	-6(2)
N(5)	27(3)	25(3)	30(2)	1(2)	3(2)	-1(2)
N(6)	34(3)	33(3)	43(3)	-7(2)	10(2)	6(2)
N(7)	26(3)	34(3)	34(3)	-1(2)	3(2)	2(2)
N(8)	28(3)	42(3)	51(3)	-4(3)	9(3)	7(3)
N(9)	36(3)	30(3)	57(4)	5(3)	-7(3)	-5(3)
N(10)	25(3)	36(3)	69(4)	9(3)	-3(3)	-4(3)

## 6 Kristallographische Daten

N(11)	47(4)	36(3)	40(3)	-3(3)	5(3)	-17(3)
N(12B)	41(7)	37(6)	36(5)	7(4)	-2(5)	-8(6)
N(12A)	40(10)	42(9)	32(7)	12(6)	-8(7)	-3(8)
N(13)	32(3)	27(3)	32(3)	1(2)	6(2)	0(2)
N(14)	35(3)	30(3)	30(3)	0(2)	-4(2)	4(2)
N(15)	28(3)	31(3)	29(2)	4(2)	3(2)	1(2)
N(16)	40(3)	26(3)	43(3)	9(2)	3(2)	-5(2)
N(17)	33(3)	27(3)	44(3)	6(2)	-6(2)	0(2)
N(18)	44(4)	30(3)	49(3)	9(3)	0(3)	1(3)
N(19)	20(3)	30(3)	39(3)	5(2)	1(2)	3(2)
N(20)	27(3)	33(3)	52(3)	6(3)	1(2)	-6(2)
S(1)	22(1)	34(1)	35(1)	3(1)	-3(1)	2(1)
S(2)	28(1)	29(1)	39(1)	9(1)	-2(1)	0(1)
S(3)	29(1)	31(1)	31(1)	5(1)	-1(1)	4(1)
S(4)	28(1)	32(1)	34(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
S(5)	32(1)	31(1)	36(1)	5(1)	-9(1)	-3(1)
S(6)	27(1)	36(1)	32(1)	-8(1)	3(1)	-4(1)
S(7)	26(1)	38(1)	38(1)	1(1)	2(1)	-5(1)
S(8)	29(1)	43(1)	29(1)	4(1)	0(1)	11(1)
S(9)	26(1)	26(1)	32(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
S(10)	30(1)	24(1)	39(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
S(11)	25(1)	36(1)	41(1)	2(1)	-2(1)	-7(1)
S(12)	28(1)	28(1)	39(1)	-4(1)	2(1)	-3(1)
S(13)	33(1)	26(1)	34(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
S(14)	26(1)	32(1)	41(1)	13(1)	-2(1)	-2(1)
S(15)	27(1)	37(1)	41(1)	-1(1)	-6(1)	3(1)
S(16)	27(1)	35(1)	31(1)	6(1)	-3(1)	-1(1)
S(17)	24(1)	35(1)	32(1)	4(1)	1(1)	1(1)
S(18)	37(1)	31(1)	32(1)	1(1)	-1(1)	-9(1)
S(19)	24(1)	27(1)	31(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
S(20)	25(1)	28(1)	36(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
Ag(1)	27(1)	36(1)	37(1)	3(1)	-6(1)	3(1)
Ag(2)	29(1)	58(1)	38(1)	-4(1)	4(1)	-1(1)
Ag(3)	32(1)	60(1)	32(1)	-4(1)	-3(1)	3(1)
Ag(4)	30(1)	43(1)	51(1)	12(1)	-10(1)	2(1)
Ag(5)	24(1)	39(1)	34(1)	7(1)	1(1)	5(1)
Ag(6)	34(1)	43(1)	34(1)	6(1)	1(1)	-9(1)
Ag(7)	30(1)	30(1)	34(1)	-1(1)	-4(1)	-5(1)
Ag(8)	39(1)	52(1)	38(1)	7(1)	-6(1)	-11(1)
Ag(9)	29(1)	35(1)	42(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
Ag(10)	35(1)	32(1)	33(1)	-2(1)	2(1)	-10(1)
Sn(1)	24(1)	29(1)	32(1)	4(1)	0(1)	4(1)
Sn(2)	22(1)	27(1)	34(1)	5(1)	-2(1)	0(1)

6.33  $[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}] \cdot 3.5CH_2Cl_2$  (**33**·3.5 $CH_2Cl_2$ )

Sn(3)	25(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
Sn(4)	22(1)	28(1)	29(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
Sn(5)	27(1)	23(1)	33(1)	-1(1)	-3(1)	-1(1)
Sn(6)	28(1)	26(1)	36(1)	2(1)	3(1)	-6(1)
Sn(7)	23(1)	26(1)	36(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
Sn(8)	23(1)	25(1)	29(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
Sn(9)	23(1)	26(1)	36(1)	5(1)	-6(1)	-3(1)
Sn(10)	24(1)	24(1)	30(1)	4(1)	0(1)	1(1)
C(61)	129(10)	45(5)	49(5)	6(4)	19(5)	14(6)
Cl(1)	61(1)	116(2)	67(1)	-39(1)	19(1)	-26(2)
Cl(2)	60(1)	48(1)	59(1)	7(1)	5(1)	0(1)
C(62)	100(11)	136(14)	168(15)	67(12)	-29(10)	-40(10)
Cl(3)	198(5)	55(2)	166(4)	16(2)	-59(3)	1(2)
Cl(4A)	116(6)	208(9)	129(5)	-15(5)	-22(4)	-54(6)
Cl(4B)	149(9)	54(4)	67(4)	-22(3)	33(4)	-10(4)

Ausgewählte Strukturparameter in Å und °: C1–Sn1: 2.186(6), C7–Sn2: 2.174(7), C13–Sn3: 2.181(6), C19–Sn4: 2.170(6), C25–Sn5: 2.175(7), C31–Sn6: 2.187(7), C37–Sn7: 2.177(7), C43–Sn8: 2.185(6), C49–Sn9: 2.170(6), C55–Sn10: 2.184(6), N1–Sn1: 2.478(5), N3–Sn2: 2.382(5), N5–Sn3: 2.456(5), N7–Sn4: 2.399(5), N9–Sn5: 2.388(6), N11–Sn6: 2.419(6), N13–Sn7: 2.362(5), N15–Sn8: 2.371(5), N17–Sn9: 2.423(5), N19–Sn10: 2.443(5), S1–Sn1: 2.4189(17), S1–Ag3: 2.4543(16), S1–Sn2: 2.5827(15), S2–Sn1: 2.3865(16), S2–Ag1: 2.4340(16), S2–Ag2: 2.5199(18), S3–Sn2: 2.4045(17), S3–Sn1: 2.5536(15), S4–Sn4: 2.5160(16), S4–Sn3: 2.5222(16), S4–Ag3: 2.6752(17), S5–Sn4: 2.4039(16), S5–Ag4: 2.4445(17), S5–Ag3: 2.5345(18), S6–Sn4: 2.4153(16), S6–Sn3: 2.4173(16), S7–Sn5: 2.3984(16), S7–Sn10: 2.5073(16), S8–Ag5: 2.3666(16), S8–Sn2: 2.3981(16), S8–Ag2: 2.6702(18), S8–Ag4: 2.9040(16), S9–Ag7: 2.3851(16), S9–Sn3: 2.3923(15), S9–Ag2: 2.5411(16), S9–Ag4: 2.7883(16), S10–Ag10: 2.3856(16), S10–Sn5: 2.3919(16), S10–Ag4: 2.4641(17), S11–Sn6: 2.4332(17), S11–Ag8: 2.4847(17), S11–Sn7: 2.5987(17), S12–Sn6: 2.3909(16), S12–Ag7: 2.4101(16), S12–Ag6: 2.5075(17), S13–Sn7: 2.3925(16), S13–Sn6: 2.5513(16), S14–Sn8: 2.5174(16), S14–Sn9: 2.5221(16), S14–Ag8: 2.6364(18), S15–Sn9: 2.3865(17), S15–Ag9: 2.4504(17), S15–Ag8: 2.5633(18), S16–Sn9: 2.4248(16), S16–Sn8: 2.4503(15), S17–Sn10: 2.3967(15), S17–Sn5: 2.5352(16), S18–Ag10: 2.3686(16), S18–Sn7: 2.4000(16), S18–Ag6: 2.6424(18), S18–Ag9: 2.8639(16), S19–Sn8: 2.3992(15), S19–Ag1: 2.4003(15), S19–Ag6: 2.5453(16), S19–Ag9: 2.7071(16), S20–Ag5: 2.3823(16), S20–Sn10: 2.3960(16), S20–Ag9: 2.4738(16), Ag1–Ag2: 2.9353(7), Ag1–Ag6: 3.0539(7), Ag2–Ag3: 2.9690(8), Ag2–Ag7: 3.0108(7), Ag3–Ag4: 3.1363(8), Ag5–Ag10: 2.9640(7), Ag6–Ag7: 2.9521(7), Ag6–Ag8: 2.9847(8), Ag6–Ag9: 3.3260(7), Ag8–Ag9: 3.1388(7); C1–Sn1–N1: 71.6(2), N1–Sn1–S3: 171.01(15), C7–Sn2–N3: 74.7(2), N3–Sn2–S1: 169.03(12), C13–Sn3–N5: 73.7(2), N5–Sn3–S4: 166.07(12), C19–Sn4–N7: 74.2(2), N7–Sn4–S4: 175.63(13), C25–Sn5–N9: 75.7(3), N9–Sn5–S17: 176.72(15), C31–Sn6–N11: 75.1(2), N11–Sn6–S13: 171.24(14), C37–Sn7–N13: 75.8(2), N13–Sn7–S11: 168.09(13), C43–

Sn8–N15: 75.7(2), N15–Sn8–S14: 171.53(13), C49–Sn9–N17: 74.8(2), N17–Sn9–S14: 172.70(14), C55–  
 Sn10–N19: 74.1(2), N19–Sn10–S7: 179.10(14), S2–Sn1–S1: 115.65(6), S2–Sn1–S3: 99.09(5), S8–Sn2–  
 S1: 96.17(5), S3–Sn2–S1: 89.57(5), S9–Sn3–S6: 109.64(6), S9–Sn3–S4: 100.95(5), S6–Sn3–S4: 90.76(5),  
 S5–Sn4–S6: 118.93(6), S5–Sn4–S4: 99.67(6), S6–Sn4–S4: 90.96(5), S10–Sn5–S7: 122.29(6), S10–Sn5–  
 S17: 95.37(5), S7–Sn5–S17: 92.00(5), S12–Sn6–S11: 116.23(6), S12–Sn6–S13: 99.27(5), S11–Sn6–S13:  
 89.65(6), S13–Sn7–S18: 116.70(6), S13–Sn7–S11: 89.43(5), S18–Sn7–S11: 97.06(5), S19–Sn8–S16:  
 109.30(5), S19–Sn8–S14: 100.11(6), S16–Sn8–S14: 90.65(5), S15–Sn9–S16: 117.72(6), S15–Sn9–S14:  
 96.91(6), S16–Sn9–S14: 91.13(5), S20–Sn10–S17: 123.00(6), S20–Sn10–S7: 95.29(6), S17–Sn10–S7:  
 92.73(5), Sn1–S1–Ag3: 107.46(6), Sn1–S1–Sn2: 86.67(5), Ag3–S1–Sn2: 97.22(5), Sn1–S2–Ag1, 94.76(6),  
 Sn1–S2–Ag2: 103.23(6), Ag1–S2–Ag2: 72.65(5), Sn2–S3–Sn1: 87.63(5), Sn4–S4–Sn3: 85.13(5), Sn4–S4–  
 Ag3: 80.15(5), Sn3–S4–Ag3: 116.70(6), Sn4–S5–Ag4: 98.56(6), Sn4–S5–Ag3: 85.21(5), Ag4–S5–Ag3:  
 78.06(5), Sn4–S6–Sn3: 89.69(5), Sn5–S7–Sn10: 87.73(5), Ag5–S8–Sn2: 105.80(6), Ag5–S8–Ag2:  
 114.07(7), Sn2–S8–Ag2: 108.11(6), Ag5–S8–Ag4: 109.63(6), Sn2–S8–Ag4: 139.16(7), Ag2–S8–Ag4:  
 75.09(4), Ag7–S9–Sn3 104.36(6), Ag7–S9–Ag2: 75.28(5), Sn3–S9–Ag2: 97.86(6), Ag7–S9–Ag4: 146.30(6),  
 Sn3–S9–Ag4: 100.57(5), Ag2–S9–Ag4: 79.19(5), Ag10–S10–Sn5: 95.61(6), Ag10–S10–Ag4: 103.76(6),  
 Sn5–S10–Ag4: 121.08(7), Sn6–S11–Ag8: 106.78(6), Sn6–S11–Sn7: 85.88(5), Ag8–S11–Sn7: 91.28(5), Sn6–  
 S12–Ag7: 95.08(6), Sn6–S12–Ag6: 104.37(6), Ag7–S12–Ag6: 73.76(5), Sn7–S13–Sn6: 87.81(5), Sn8–S14–  
 Sn9: 85.83(5), Sn8–S14–Ag8: 119.75(7), Sn9–S14–Ag8: 82.45(5), Sn9–S15–Ag9: 101.31(6), Sn9–S15–  
 Ag8: 86.71(6), Ag9–S15–Ag8: 77.48(5), Sn9–S16–Sn8: 89.48(5), Sn10–S17–Sn5: 87.13(5), Ag10–S18–  
 Sn7: 104.74(6), Ag10–S18–Ag6: 108.20(7), Sn7–S18–Ag6: 107.69(6), Ag10–S18–Ag9: 107.78(6), Sn7–  
 S18–Ag9: 144.91(7), Ag6–S18–Ag9: 74.19(4), Sn8–S19–Ag1: 103.20(6), Sn8–S19–Ag6: 94.63(5), Ag1–  
 S19–Ag6: 76.20(4), Sn8–S19–Ag9: 101.86(5), Ag1–S19–Ag9: 145.51(6), Ag6–S19–Ag9: 78.51(5), Ag5–  
 S20–Sn10: 96.51(6), Ag5–S20–Ag9: 100.35(6), Sn10–S20–Ag9: 122.57(7), S19–Ag1–S2: 167.86(6), Ag2–  
 Ag1–Ag6: 87.629(19), S2–Ag2–S9: 144.28(6), S2–Ag2–S8: 114.77(5), S9–Ag2–S8: 99.57(5), Ag1–Ag2–  
 Ag3: 122.31(2), Ag1–Ag2–Ag7: 89.37(2), Ag3–Ag2–Ag7: 148.31(2), S1–Ag3–S5: 133.81(6), S1–Ag3–  
 S4: 128.95(6), S5–Ag3–S4: 92.37(5), Ag2–Ag3–Ag4: 67.665(19), S5–Ag4–S10: 143.31(6), S5–Ag4–S9:  
 126.16(5), S10–Ag4–S9: 83.47(5), S5–Ag4–S8: 103.62(5), S10–Ag4–S8: 97.47(5), S9–Ag4–S8: 88.71(5),  
 S8–Ag5–S20: 169.97(6), S12–Ag6–S19: 141.77(5), S12–Ag6–S18: 116.37(5), S19–Ag6–S18: 101.26(5),  
 Ag7–Ag6–Ag8: 121.65(2), Ag7–Ag6–Ag1: 88.233(19), Ag8–Ag6–Ag1: 150.11(2), Ag8–Ag6–Ag9:  
 59.361(17), Ag1–Ag6–Ag9: 99.671(18), S9–Ag7–S12: 169.56(6), Ag6–Ag7–Ag2: 88.131(19), S11–Ag8–  
 S15: 141.15(6), S11–Ag8–S14: 122.12(6), S15–Ag8–S14: 89.93(5), Ag6–Ag8–Ag9: 65.740(18), S15–Ag9–  
 S20: 138.05(6), S15–Ag9–S19: 126.13(5), S20–Ag9–S19: 89.24(5), S15–Ag9–S18: 101.53(5), S20–Ag9–  
 S18: 98.46(5), S19–Ag9–S18: 92.06(5), Ag8–Ag9–Ag6: 54.899(16), S18–Ag10–S10: 166.77(6).



6.34  $[(R^1Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4]$  (**34**)

Verbindung **34** kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	$C_{48}H_{52}Au_2O_2P_2S_4Sn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1482.39
Kristallgröße / $mm^3$	0.30·0.12·0.10
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	14.5079(6), 12.1592(5), 15.0025(6)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 103.390(3), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	2574.57(18)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	2
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.912
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	6.900
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.264/0.601
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.42–53.54
Gemessene Reflexe	16529
Unabhängige Reflexe	5448 ( $R_{int} = 0.0751$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	3561
Anzahl der verfeinerten Parameter	274 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.045/0.109
GooF (für alle Reflexe)	0.889
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	1.97/–1.43
CCDC	1011101

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	-463(7)	8033(7)	3350(6)	50(2)
C(2)	58(8)	7037(8)	3829(7)	65(3)
C(3)	-1482(7)	8066(10)	3427(8)	68(3)
C(4)	-403(8)	8057(8)	2353(6)	60(3)
C(5)	-658(7)	9148(9)	1873(6)	53(2)
C(6)	-712(11)	9180(12)	873(7)	91(4)
C(7)	2969(6)	6216(8)	5071(6)	50(2)
C(8)	2476(6)	6614(8)	5678(6)	53(2)
C(9)	2188(7)	5940(10)	6316(7)	61(3)
C(10)	2404(7)	4824(10)	6309(7)	63(3)
C(11)	2873(7)	4404(9)	5707(8)	63(3)
C(12)	3167(7)	5071(9)	5058(8)	61(3)
C(13)	3702(7)	6411(8)	3416(7)	52(2)
C(14)	2980(7)	6183(8)	2681(7)	60(3)
C(15)	3157(8)	5630(9)	1926(8)	67(3)
C(16)	4043(8)	5392(10)	1873(7)	68(3)
C(17)	4792(9)	5630(10)	2614(8)	76(3)
C(18)	4627(7)	6148(8)	3399(7)	60(3)
C(19)	4607(7)	7529(8)	5108(7)	54(2)
C(20)	5030(7)	6904(9)	5858(7)	63(3)
C(21)	5926(8)	7147(9)	6366(7)	64(3)
C(22)	6408(8)	8034(10)	6127(7)	71(3)
C(23)	5977(8)	8653(9)	5408(7)	74(3)
C(24)	5094(7)	8414(9)	4888(7)	65(3)
O(1)	-757(5)	9970(6)	2303(4)	57(2)
P(1)	3453(2)	7179(2)	4383(2)	48(1)
S(1)	-704(2)	11041(2)	4344(1)	46(1)
S(2)	1548(2)	10145(2)	3499(2)	52(1)
Sn(1)	220(1)	9510(1)	4035(1)	36(1)
Au(1)	2494(1)	8645(1)	3959(1)	47(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	60(6)	33(5)	62(5)	-11(4)	26(4)	-17(4)
C(2)	86(8)	42(6)	69(6)	-9(5)	23(6)	-12(5)
C(3)	55(6)	60(7)	93(7)	-20(6)	30(5)	-23(5)
C(4)	69(7)	54(7)	58(5)	-28(5)	16(5)	-17(5)
C(5)	51(6)	58(6)	50(5)	-13(5)	11(4)	-1(5)
C(6)	119(11)	96(10)	45(5)	-17(6)	-6(6)	37(8)
C(7)	44(5)	40(5)	69(6)	6(4)	17(4)	5(4)
C(8)	45(5)	45(6)	68(5)	2(4)	11(4)	0(4)
C(9)	62(6)	67(7)	62(6)	13(5)	31(5)	1(5)
C(10)	50(6)	75(8)	63(6)	9(5)	9(5)	-3(5)
C(11)	49(6)	43(6)	97(7)	17(5)	18(5)	2(5)
C(12)	48(6)	45(6)	94(7)	2(5)	23(5)	2(5)
C(13)	47(5)	37(5)	73(6)	4(4)	17(4)	7(4)
C(14)	53(6)	54(7)	73(6)	-2(5)	13(5)	6(5)
C(15)	56(6)	58(7)	83(7)	-11(5)	11(5)	0(5)
C(16)	58(7)	78(8)	67(6)	-23(6)	14(5)	-11(6)
C(17)	79(8)	75(8)	93(8)	0(6)	57(7)	19(6)
C(18)	47(5)	50(6)	83(7)	1(5)	14(5)	3(5)
C(19)	55(6)	36(5)	73(6)	3(4)	17(5)	-4(4)
C(20)	45(6)	44(6)	94(7)	10(5)	6(5)	-2(5)
C(21)	61(6)	51(6)	78(7)	11(5)	15(5)	0(5)
C(22)	66(7)	67(8)	75(7)	-3(6)	7(5)	-15(6)
C(23)	78(8)	54(7)	76(7)	10(5)	-12(6)	-31(6)
C(24)	53(6)	72(8)	68(6)	14(5)	9(5)	-8(5)
O(1)	73(5)	46(4)	53(3)	-7(3)	21(3)	-8(3)
P(1)	43(1)	34(1)	66(1)	5(1)	15(1)	3(1)
S(1)	54(1)	44(1)	41(1)	-1(1)	12(1)	14(1)
S(2)	45(1)	37(1)	78(2)	11(1)	24(1)	4(1)
Sn(1)	40(1)	34(1)	38(1)	-5(1)	13(1)	0(1)
Au(1)	43(1)	35(1)	65(1)	5(1)	19(1)	3(1)

## 6.35 $[(R^4Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4] \cdot 5CH_2Cl_2$ ( $35 \cdot 5CH_2Cl_2$ )

Verbindung  $35 \cdot 5CH_2Cl_2$  kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. Die Qualität der Messung war limitiert. Dünne Platten der Verbindung zersetzen sich schnell in inertem Öl, mutmaßlich durch Verlust von Lösungsmittelmolekülen. H-Atome der Hydrazon-Gruppen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Die N–H Bindungslängen wurde mit dem *DFIX-Restraint* auf 0.88 Å festgesetzt. Die thermischen Auslenkungsfaktoren der H-Atome wurden mit  $n = 1.5$  verfeinert.

Summenformel	$C_{53}H_{66}Au_2N_4P_2S_4Sn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1935.09
Kristallgröße / $mm^3$	0.37·0.21·0.01
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	8.5220(5), 12.3547(9), 17.3906(10)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	77.566(5), 83.985(5), 71.477(5)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1694.12(19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	1.897
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	5.648
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.010/0.470
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.54–53.64
Gemessene Reflexe	15920
Unabhängige Reflexe	7154 ( $R_{int} = 0.0753$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6449
Anzahl der verfeinerten Parameter	370 (2 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.076/0.199
GooF (für alle Reflexe)	1.205
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	2.85/–2.43
CCDC	1011102

6.35  $[(R^4Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4] \cdot 5CH_2Cl_2$  (**35**·5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	10411(16)	2276(12)	-417(8)	34(3)
C(2)	11852(17)	1459(12)	94(8)	39(3)
C(3)	11001(19)	2642(15)	-1250(8)	45(3)
C(4)	9100(16)	1682(12)	-393(8)	37(3)
C(5)	7419(17)	2476(13)	-636(8)	38(3)
C(6)	6140(18)	1966(16)	-832(9)	50(4)
C(7)	8245(16)	5958(14)	3295(8)	41(3)
C(8)	6685(18)	6517(14)	2960(8)	43(3)
C(9)	5898(17)	7694(13)	2967(8)	39(3)
C(10)	6540(20)	8311(16)	3361(9)	51(4)
C(11)	8050(20)	7770(14)	3683(9)	47(3)
C(12)	8893(19)	6609(13)	3654(8)	42(3)
C(13)	11431(17)	4206(13)	3367(8)	38(3)
C(14)	12363(16)	4468(14)	2691(8)	41(3)
C(15)	14074(16)	4239(15)	2740(9)	44(3)
C(16)	14843(17)	3714(15)	3442(8)	44(3)
C(17)	13920(19)	3460(15)	4108(9)	47(4)
C(18)	12216(17)	3717(15)	4098(8)	45(4)
C(19)	8656(13)	3685(13)	4181(8)	34(3)
C(20)	9227(16)	2472(14)	4359(8)	42(3)
C(21)	8790(20)	1700(20)	5058(9)	62(5)
C(22)	7647(18)	2399(15)	5591(9)	48(4)
C(23)	7050(18)	3593(16)	5451(8)	48(4)
C(24)	7524(14)	4249(11)	4759(7)	29(2)
C(25)	4490(20)	1783(16)	1887(10)	57(4)
C(26)	-640(30)	340(20)	2352(13)	101(10)
H(1)	5700(200)	5000(90)	-790(110)	66
H(2)	4860(190)	3950(150)	-650(110)	66
N(1)	7100(13)	3555(10)	-619(6)	34(2)
N(2)	5564(16)	4343(11)	-845(8)	44(3)
P(1)	9248(4)	4457(3)	3273(2)	35(1)
S(1)	8243(4)	5829(3)	-550(2)	38(1)
S(2)	7726(4)	3237(3)	1265(2)	37(1)
Sn(1)	9266(1)	3815(1)	107(1)	32(1)
Au(1)	8625(1)	3884(1)	2230(1)	34(1)
Cl(1)	5473(7)	624(5)	1390(3)	71(1)
Cl(2)	3306(10)	1332(6)	2702(6)	135(4)
Cl(3)	1005(6)	-916(6)	2396(3)	80(2)
Cl(4)	-1561(7)	723(4)	3212(3)	66(1)
C(27)	5080(40)	600(30)	4820(20)	57(9)
Cl(5)	3420(20)	49(17)	4849(9)	67(5)
Cl(6)	6770(30)	-482(17)	5322(14)	84(6)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	31(6)	41(7)	34(6)	-7(5)	-5(5)	-14(5)
C(2)	35(7)	42(7)	38(7)	-11(6)	-2(5)	-9(6)
C(3)	42(8)	62(10)	35(7)	-15(7)	0(6)	-17(7)
C(4)	35(7)	45(8)	33(6)	-8(6)	-2(5)	-15(6)
C(5)	35(7)	47(8)	35(7)	-11(6)	1(5)	-15(6)
C(6)	39(7)	82(12)	48(8)	-23(8)	-3(6)	-37(8)
C(7)	30(6)	65(9)	27(6)	-1(6)	0(5)	-21(6)
C(8)	39(7)	56(9)	37(7)	-13(6)	4(6)	-19(6)
C(9)	30(6)	49(8)	40(7)	-11(6)	3(5)	-14(6)
C(10)	46(8)	67(11)	47(9)	-18(8)	2(7)	-22(8)
C(11)	51(9)	54(9)	42(8)	-12(7)	3(6)	-26(7)
C(12)	43(7)	48(8)	35(7)	-2(6)	-11(6)	-12(6)
C(13)	35(7)	46(8)	36(7)	-8(6)	-4(5)	-16(6)
C(14)	30(6)	57(9)	35(7)	-6(6)	-4(5)	-15(6)
C(15)	24(6)	69(10)	41(8)	-11(7)	6(5)	-17(6)
C(16)	31(7)	69(10)	39(7)	-22(7)	7(5)	-20(7)
C(17)	41(8)	66(10)	41(8)	-7(7)	-13(6)	-23(7)
C(18)	29(7)	78(11)	33(7)	-10(7)	-2(5)	-23(7)
C(19)	8(4)	57(8)	37(7)	-14(6)	4(4)	-7(5)
C(20)	27(6)	58(9)	41(7)	-12(6)	7(5)	-15(6)
C(21)	61(10)	117(16)	29(7)	-4(8)	-10(7)	-60(11)
C(22)	38(7)	62(10)	46(8)	-6(7)	-4(6)	-21(7)
C(23)	32(7)	84(12)	34(7)	-17(7)	4(5)	-25(7)
C(24)	26(6)	36(6)	25(6)	-9(5)	6(4)	-9(5)
C(25)	67(11)	62(11)	39(8)	-10(7)	4(7)	-18(9)
C(26)	93(17)	91(17)	58(12)	1(11)	15(11)	37(13)
N(1)	33(5)	48(7)	21(5)	-10(4)	-2(4)	-9(5)
N(2)	46(7)	42(7)	43(7)	-4(5)	-4(5)	-13(6)
P(1)	28(2)	57(2)	25(2)	-11(1)	-1(1)	-17(2)
S(1)	30(2)	52(2)	36(2)	-6(1)	-6(1)	-18(1)
S(2)	34(2)	56(2)	27(2)	-11(1)	2(1)	-22(2)
Sn(1)	27(1)	45(1)	26(1)	-7(1)	0(1)	-13(1)
Au(1)	27(1)	51(1)	25(1)	-9(1)	0(1)	-14(1)
Cl(1)	84(3)	73(3)	55(3)	-19(2)	-12(2)	-14(3)
Cl(2)	124(6)	71(4)	182(8)	-20(4)	97(6)	-25(4)
Cl(3)	61(3)	109(4)	55(3)	-17(3)	-4(2)	-4(3)
Cl(4)	81(3)	70(3)	54(2)	-21(2)	14(2)	-31(2)
C(27)	49(18)	41(18)	80(20)	10(16)	-12(16)	-23(15)
Cl(5)	53(8)	115(15)	46(6)	-18(8)	13(6)	-46(9)
Cl(6)	71(8)	80(11)	103(15)	4(8)	-30(9)	-34(8)

6.36  $[(R^1Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$  (**36**)

Verbindung **36** kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	$C_{18}H_{40}Au_2O_2P_2S_4Sn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1109.99
Kristallgröße / $mm^3$	0.20·0.10·0.09
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	14.7863(5), 11.8553(5), 17.8054(7)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 90, 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	3121.2(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	2.362
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / $mm^{-1}$	11.337
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.103/0.161
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.58–53.50
Gemessene Reflexe	17629
Unabhängige Reflexe	3300 ( $R_{int} = 0.0566$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	2153
Anzahl der verfeinerten Parameter	142 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.027/0.052
GooF (für alle Reflexe)	0.816
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	1.52/−1.02

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	7000(4)	1422(5)	4839(3)	24(1)
C(2)	7507(5)	321(6)	4886(4)	32(2)
C(3)	7031(5)	1870(6)	4023(4)	29(2)
C(4)	7404(4)	2317(6)	5346(4)	26(1)
C(5)	7291(5)	2105(6)	6173(4)	27(2)
C(6)	7800(5)	2859(6)	6709(4)	34(2)
C(7)	5156(5)	3093(5)	2612(3)	31(2)
C(8)	4117(5)	5089(6)	2935(3)	30(2)
C(9)	6062(5)	5124(6)	2998(3)	27(2)
O(1)	6782(3)	1387(4)	6407(2)	34(1)
P(1)	5093(1)	4284(1)	3250(1)	24(1)
S(1)	5218(1)	-470(1)	5922(1)	25(1)
S(2)	4931(1)	2878(1)	5631(1)	26(1)
Sn(1)	5604(1)	1171(1)	5181(1)	21(1)
Au(1)	5024(1)	3699(1)	4458(1)	24(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(1)	23(3)	22(3)	25(3)	-5(3)	-1(3)	5(3)
C(2)	35(4)	29(4)	33(4)	1(3)	5(3)	6(3)
C(3)	28(4)	29(4)	30(3)	2(3)	4(3)	3(3)
C(4)	20(3)	28(3)	29(3)	0(3)	4(3)	1(3)
C(5)	29(4)	24(3)	30(4)	2(3)	1(3)	5(3)
C(6)	27(4)	34(4)	40(4)	-6(3)	-7(3)	-1(3)
C(7)	43(5)	24(3)	26(3)	-4(2)	8(3)	-6(3)
C(8)	28(4)	36(4)	26(3)	4(3)	-1(3)	-1(3)
C(9)	32(4)	25(4)	23(3)	4(3)	-3(3)	-3(3)
O(1)	40(3)	34(3)	28(2)	-1(2)	2(2)	-13(3)
P(1)	30(1)	23(1)	21(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
S(1)	32(1)	25(1)	18(1)	3(1)	-3(1)	-6(1)
S(2)	34(1)	25(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	5(1)
Sn(1)	23(1)	20(1)	20(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
Au(1)	28(1)	23(1)	20(1)	1(1)	2(1)	2(1)



6.37  $[(R^4Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$  (**37**)

Verbindung **37** kristallisierte in Form farbloser Platten. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. H-Atome der Hydrazon-Gruppen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und frei im Raum verfeinert. Die thermischen Auslenkungsfaktoren der H-Atome wurden mit  $n = 1.5$  verfeinert.

Summenformel	$C_{18}H_{40}Au_2N_4P_2S_4Sn_2$
Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	1138.07
Kristallgröße / $mm^3$	0.20·0.07·0.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	15.6147(4), 12.4310(4), 17.8723(5)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 107.931(2), 90
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	3300.62(16)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / $g \cdot cm^{-3}$	2.290
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$ / $mm^{-1}$	10.723
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.276/0.546
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.04–53.60
Gemessene Reflexe	24952
Unabhängige Reflexe	6997 ( $R_{int} = 0.0602$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6050
Anzahl der verfeinerten Parameter	313 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.020/0.038
GooF (für alle Reflexe)	0.926
Maximale Restelektronendichte / $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	1.32/−1.20

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	3279(2)	4168(3)	7266(2)	17(1)
C(2)	3121(3)	2961(3)	7123(2)	22(1)
C(3)	4283(2)	4408(3)	7548(2)	22(1)
C(4)	2839(2)	4581(3)	7869(2)	19(1)
C(5)	1847(2)	4818(3)	7560(2)	16(1)
C(6)	1299(3)	4848(4)	8117(2)	27(1)
C(7)	2344(2)	2219(3)	4132(2)	15(1)
C(8)	2727(3)	1675(3)	4932(2)	25(1)
C(9)	1345(2)	1990(3)	3791(2)	24(1)
C(10)	2844(2)	1821(3)	3572(2)	19(1)
C(11)	3695(2)	2411(3)	3596(2)	14(1)
C(12)	4399(3)	1879(3)	3318(2)	20(1)
C(13)	4047(3)	6871(4)	3617(2)	27(1)
C(14)	4414(3)	8927(4)	4342(3)	34(1)
C(15)	2672(3)	8476(3)	3311(2)	24(1)
C(16)	561(3)	7620(4)	5320(2)	24(1)
C(17)	994(3)	9053(3)	4262(3)	29(1)
C(18)	-598(3)	7779(3)	3747(2)	26(1)
H(1)	460(30)	5200(40)	6030(30)	32
H(2)	330(30)	5060(40)	6740(30)	32
H(3)	4540(30)	4480(40)	4090(30)	36
H(4)	5000(30)	3640(40)	3860(30)	36
N(1)	1523(2)	5047(2)	6827(2)	15(1)
N(2)	633(2)	5369(3)	6506(2)	21(1)
N(3)	3746(2)	3391(2)	3823(2)	16(1)
N(4)	4464(2)	4024(3)	3783(2)	24(1)
P(1)	3566(1)	7875(1)	4091(1)	19(1)
P(2)	579(1)	7706(1)	4319(1)	18(1)
S(1)	1446(1)	4331(1)	5091(1)	15(1)
S(2)	3774(1)	4520(1)	5428(1)	16(1)
S(3)	2939(1)	6916(1)	6327(1)	16(1)
S(4)	1950(1)	5149(1)	3258(1)	19(1)
Sn(1)	2678(1)	5020(1)	6156(1)	12(1)
Sn(2)	2545(1)	3948(1)	4332(1)	12(1)
Au(1)	3196(1)	7309(1)	5150(1)	16(1)
Au(2)	1324(1)	6402(1)	3901(1)	16(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	17(2)	16(2)	17(2)	1(1)	4(2)	-1(2)
C(2)	25(2)	18(2)	18(2)	2(2)	2(2)	3(2)
C(3)	16(2)	31(2)	16(2)	2(2)	0(2)	2(2)
C(4)	20(2)	26(2)	11(2)	0(2)	4(1)	-2(2)
C(5)	20(2)	13(2)	17(2)	-1(1)	8(2)	-5(2)
C(6)	32(2)	31(2)	26(2)	4(2)	18(2)	-2(2)
C(7)	17(2)	12(2)	17(2)	-3(1)	6(1)	-3(2)
C(8)	36(2)	16(2)	23(2)	3(2)	10(2)	-2(2)
C(9)	20(2)	21(2)	33(2)	-10(2)	11(2)	-10(2)
C(10)	19(2)	13(2)	25(2)	-3(2)	8(2)	-3(2)
C(11)	13(2)	18(2)	10(2)	-1(1)	1(1)	2(2)
C(12)	20(2)	22(2)	17(2)	-5(2)	4(2)	2(2)
C(13)	26(2)	31(2)	25(2)	3(2)	11(2)	5(2)
C(14)	33(2)	32(3)	37(2)	2(2)	12(2)	-11(2)
C(15)	26(2)	26(2)	22(2)	5(2)	11(2)	3(2)
C(16)	20(2)	27(2)	27(2)	-1(2)	8(2)	3(2)
C(17)	28(2)	16(2)	44(2)	0(2)	15(2)	2(2)
C(18)	25(2)	20(2)	31(2)	7(2)	7(2)	4(2)
N(1)	12(1)	15(2)	18(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
N(2)	14(2)	28(2)	22(2)	-1(1)	6(1)	-1(2)
N(3)	15(2)	16(2)	18(1)	-2(1)	6(1)	-2(1)
N(4)	22(2)	20(2)	34(2)	-9(2)	15(2)	-11(2)
P(1)	19(1)	20(1)	18(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
P(2)	15(1)	14(1)	26(1)	1(1)	7(1)	2(1)
S(1)	12(1)	20(1)	13(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
S(2)	12(1)	22(1)	15(1)	-5(1)	4(1)	-2(1)
S(3)	21(1)	15(1)	14(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
S(4)	26(1)	18(1)	14(1)	2(1)	7(1)	5(1)
Sn(1)	12(1)	13(1)	10(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
Sn(2)	13(1)	11(1)	12(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
Au(1)	17(1)	17(1)	15(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
Au(2)	16(1)	14(1)	17(1)	1(1)	5(1)	1(1)

## 6.38 $[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}] \cdot 8CH_2Cl_2$ ( $38 \cdot 8CH_2Cl_2$ )

Verbindung **38**·8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form roter Prismen. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. P1, P2, Cu1 und Cu2 besetzen spezielle Positionen und besitzen einen Besetzungsfaktor von 1/3. Cu3 besitzt einen Besetzungsfaktor von 2/3, Sn3 von 1/3. Das kokristallisierende Lösungsmittel, welches als Dichlormethan interpretiert wird, ist zum Teil stark fehlgeordnet. Aus diesem Grund wurde die Verfeinerung mit den lösungsmittelfreien Reflexdaten unter Verwendung des Programms SQUEEZE durchgeführt.<sup>[153]</sup> Die Position der durch SQUEEZE beschriebenen Lücke ist 0.088,0.103,0.091. Das Volumen beträgt 3758 Å<sup>3</sup> bei insgesamt 960 entfernten Elektronen.

Summenformel	C <sub>80</sub> H <sub>112</sub> Cl <sub>16</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>12</sub> Sn <sub>7</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	3476.96
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.36·0.27·0.24
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 3
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	23.6386(5), 23.6386(5), 23.6386(5)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 90, 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	13208.9(8)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.748
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	5.415
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.248/0.392
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	2.44–53.64
Gemessene Reflexe	100185
Unabhängige Reflexe	9386 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1270)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	6906
Anzahl der verfeinerten Parameter	353 (0 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.038/0.088
GooF (für alle Reflexe)	0.889
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.54/–0.49
FLACK-Parameter <sup>[274]</sup>	0.018(10)

6.38  $[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}] \cdot 8CH_2Cl_2$  (**38**·8CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	3457(3)	5453(3)	2527(4)	77(2)
C(2)	3451(4)	6060(3)	2362(4)	95(3)
C(3)	2989(3)	5350(4)	2963(4)	91(2)
C(4)	3409(3)	5050(3)	2027(4)	79(2)
C(5)	3963(3)	5016(3)	1684(3)	73(2)
C(6)	3914(4)	4921(4)	1061(3)	88(2)
C(7)	5184(4)	7025(4)	4022(4)	85(2)
C(8)	5110(4)	7380(4)	3481(4)	105(3)
C(9)	4723(4)	7166(4)	4431(5)	100(3)
C(10)	5772(4)	7131(4)	4244(4)	96(3)
C(11)	6260(4)	6881(4)	3925(4)	79(2)
C(12)	6840(4)	7065(4)	4114(5)	112(4)
C(13)	3254(3)	3399(3)	2483(3)	54(2)
C(14)	3775(3)	3466(3)	2224(3)	57(2)
C(15)	3813(4)	3553(3)	1643(3)	71(2)
C(16)	3324(3)	3580(3)	1318(3)	64(2)
C(17)	2810(3)	3538(3)	1581(3)	64(2)
C(18)	2769(3)	3442(3)	2154(3)	61(2)
C(19)	5842(3)	6720(3)	5893(3)	72(2)
C(20)	6291(4)	7114(4)	5844(4)	89(2)
C(21)	6171(5)	7700(4)	5819(5)	106(3)
C(22)	5628(5)	7892(3)	5835(5)	106(3)
C(23)	5178(4)	7502(4)	5895(4)	98(3)
C(24)	5274(3)	6914(3)	5899(3)	76(2)
O(1)	4419(2)	5033(3)	1913(2)	86(2)
O(2)	6179(2)	6528(3)	3570(2)	87(2)
P(1)	3246(1)	3246(1)	3246(1)	57(1)
P(2)	5958(1)	5958(1)	5958(1)	64(1)
Cu(1)	3802(1)	3802(1)	3802(1)	60(1)
Cu(2)	5403(1)	5403(1)	5403(1)	61(1)
Se(1)	4068(1)	5888(1)	3895(1)	72(1)
Se(2)	5147(1)	5879(1)	2748(1)	73(1)
Se(3)	4554(1)	4324(1)	3264(1)	60(1)
Se(4)	5680(1)	5438(1)	4380(1)	63(1)
Sn(1)	4265(1)	5299(1)	2975(1)	62(1)
Sn(2)	5136(1)	6135(1)	3797(1)	66(1)
Cu(3)	5247(1)	4626(1)	3943(1)	62(1)
Sn(3)	4871(1)	4605(1)	4350(1)	58(1)
C(25)	1748(5)	3211(6)	144(6)	137(4)
Cl(1)	2431(2)	3191(3)	-9(3)	220(2)
Cl(2)	1502(2)	2586(3)	452(3)	217(2)

## 6 Kristallographische Daten

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	61(4)	73(5)	97(6)	21(4)	-8(4)	-6(4)
C(2)	116(7)	68(5)	101(6)	6(4)	-42(5)	16(5)
C(3)	63(4)	109(7)	100(6)	20(5)	-3(4)	-18(5)
C(4)	76(5)	77(5)	85(5)	16(4)	-16(4)	-9(4)
C(5)	84(5)	72(5)	63(4)	24(3)	-18(4)	-20(4)
C(6)	102(6)	92(6)	70(5)	16(4)	-21(5)	-19(5)
C(7)	94(6)	73(5)	87(5)	16(4)	-7(5)	-7(4)
C(8)	91(6)	95(6)	129(8)	40(6)	-41(6)	-32(5)
C(9)	101(7)	70(5)	130(8)	-10(5)	-21(6)	2(5)
C(10)	107(7)	86(6)	94(6)	24(5)	-31(6)	-18(5)
C(11)	80(5)	80(5)	76(5)	26(4)	-14(4)	-21(4)
C(12)	84(6)	88(6)	163(10)	18(6)	-36(6)	-38(5)
C(13)	52(3)	47(3)	62(4)	0(3)	3(3)	0(3)
C(14)	63(4)	60(4)	49(3)	9(3)	9(3)	3(3)
C(15)	84(5)	65(4)	64(4)	-6(3)	7(4)	-13(4)
C(16)	69(4)	58(4)	64(4)	5(3)	-3(4)	2(3)
C(17)	74(5)	58(4)	60(4)	3(3)	-12(3)	5(3)
C(18)	61(4)	66(4)	55(4)	-3(3)	-2(3)	6(3)
C(19)	78(5)	66(4)	71(4)	-5(4)	-10(4)	-18(4)
C(20)	72(5)	87(6)	107(7)	3(5)	-1(5)	-18(4)
C(21)	104(7)	67(5)	147(9)	-8(6)	5(7)	-15(5)
C(22)	121(8)	51(4)	145(9)	-2(5)	-18(7)	-8(5)
C(23)	99(6)	88(6)	107(7)	4(5)	-9(5)	-1(5)
C(24)	76(5)	62(4)	90(5)	1(4)	3(4)	-10(4)
O(1)	68(3)	128(5)	63(3)	16(3)	-8(3)	-10(3)
O(2)	79(4)	106(4)	75(3)	21(3)	-14(3)	-33(3)
P(1)	57(1)	57(1)	57(1)	2(1)	2(1)	2(1)
P(2)	64(1)	64(1)	64(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
Cu(1)	60(1)	60(1)	60(1)	3(1)	3(1)	3(1)
Cu(2)	61(1)	61(1)	61(1)	1(1)	1(1)	1(1)
Se(1)	60(1)	74(1)	81(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
Se(2)	68(1)	88(1)	62(1)	16(1)	-6(1)	-21(1)
Se(3)	55(1)	65(1)	60(1)	6(1)	2(1)	2(1)
Se(4)	58(1)	73(1)	57(1)	6(1)	0(1)	-1(1)
Sn(1)	55(1)	66(1)	65(1)	12(1)	-5(1)	-5(1)
Sn(2)	64(1)	69(1)	66(1)	13(1)	-6(1)	-10(1)
Cu(3)	58(1)	69(1)	59(1)	5(1)	1(1)	1(1)
Sn(3)	58(1)	61(1)	56(1)	7(1)	3(1)	3(1)
C(25)	114(9)	131(9)	166(12)	26(9)	-11(8)	-9(7)
Cl(1)	190(5)	253(6)	218(5)	0(5)	6(4)	35(4)
Cl(2)	196(5)	236(6)	217(5)	7(5)	-7(4)	-15(4)

6.39  $[\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-OH})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**39**·3H<sub>2</sub>O)

Verbindung **39**·3H<sub>2</sub>O kristallisierte in Form farbloser Blöcke aus einer Lösung von 4-Vinylphenylzinntrichlorid (0.10 g, 0.30 mmol) in 10 mL Dichlormethan, die unter Umgebungsbedingungen langsam verdampfen gelassen wurde. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. H-Atome der O–H-Gruppen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden. Die O–H Bindungslänge wurde mit dem *DFIX-Restraint* auf 0.84 Å festgesetzt. Die thermischen Auslenkungsfaktoren der H-Atome wurden mit  $n = 1.5$  verfeinert. O4 befindet sich auf einer speziellen Position und besitzt deshalb einen Besetzungsfaktor von 0.5.

Summenformel	Cl <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	574.18
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.10·0.09·0.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	12.1623(9), 7.3446(4), 17.0973(11)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 95.756(6), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1519.55(17)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{\text{calc}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.510
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	4.349
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.679/0.744
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.78–53.50
Gemessene Reflexe	7980
Unabhängige Reflexe	1605 ( $R_{\text{int}} = 0.0727$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1341
Anzahl der verfeinerten Parameter	87 (6 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.020/0.044
GooF (für alle Reflexe)	0.934
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.75/–0.58
CSD	426690

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
Cl(1)	861(1)	4303(1)	3843(1)	27(1)
Cl(2)	3071(1)	2313(1)	2961(1)	32(1)
Cl(3)	3387(1)	6595(1)	4009(1)	25(1)
H(1)	2990(30)	4680(40)	5630(20)	32
H(2)	4570(30)	2400(50)	4997(16)	42
H(3)	4990(20)	3180(50)	4340(20)	42
H(4)	5720(30)	4420(50)	3318(17)	38
H(5)	6360(30)	3140(40)	3500(20)	38
H(6)	4530(30)	6700(40)	2630(30)	50
O(1)	2594(2)	3952(3)	5361(1)	21(1)
O(2)	4443(2)	2957(3)	4588(2)	28(1)
O(3)	6010(2)	3920(3)	3727(1)	25(1)
O(4)	5000	5946(5)	2500	33(1)
Sn(1)	2769(1)	3574(1)	4182(1)	20(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
Cl(1)	22(1)	27(1)	31(1)	5(1)	-2(1)	-2(1)
Cl(2)	42(1)	36(1)	20(1)	-4(1)	9(1)	-7(1)
Cl(3)	26(1)	23(1)	27(1)	4(1)	2(1)	-5(1)
O(1)	26(1)	18(1)	19(1)	0(1)	2(1)	-5(1)
O(2)	22(1)	37(1)	26(1)	7(1)	4(1)	-1(1)
O(3)	26(1)	26(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
O(4)	41(2)	32(2)	28(2)	0	5(2)	0
Sn(1)	20(1)	21(1)	18(1)	1(1)	2(1)	-2(1)



**6.40  $[(R^4Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$  (**40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**

Verbindung **40**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte in Form farbloser Nadeln nach Übersichten des erhaltenen Niederschlags während der Darstellung von Verbindung **A7** mit 10 mL *n*-Hexan nach einem Tag. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. Der Datensatz stellte sich als verzwilligt heraus. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Zwillingsgestz  $-1\ 0\ 0\ 0\ 1\ 0\ 0\ 0\ -1$  (BASF = 0.51(3)). Die absolute Konfiguration konnte aufgrund der Verzwilligung nicht bestimmt werden. Die N–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und die N–H-Bindungslänge mit dem *DFIX-Restraint* auf 0.88 Å mit  $n = 1.5$  festgesetzt.

Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>52</sub> AuCl <sub>5</sub> P <sub>4</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	1289.71
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.38·0.16·0.10
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	25.9101(8), 9.1679(3), 19.6691(6)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 90, 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	4672.2(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.833
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_{\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	2.640
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.367/0.511
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.80–54.22
Gemessene Reflexe	26222
Unabhängige Reflexe	9593 ( $R_{int} = 0.0683$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6442
Anzahl der verfeinerten Parameter	470 (10 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.036/0.062
GooF (für alle Reflexe)	0.752
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.17/–0.54

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	8025(3)	1274(8)	6511(4)	26(2)
C(2)	8250(4)	-97(8)	6830(5)	29(2)
C(3)	8302(4)	1547(9)	5821(4)	34(2)
C(4)	8091(4)	2582(8)	6981(6)	26(2)
C(5)	7786(3)	3901(8)	6765(4)	26(2)
C(6)	7885(4)	5366(8)	7097(5)	33(2)
C(7)	6637(4)	-904(8)	8496(4)	28(2)
C(8)	7224(4)	-957(10)	8523(5)	44(3)
C(9)	6445(4)	414(9)	8855(5)	40(3)
C(10)	6415(4)	-2296(8)	8823(5)	28(2)
C(11)	6405(4)	-3644(8)	8388(4)	25(2)
C(12)	6346(5)	-5099(9)	8703(5)	39(3)
C(13)	5873(4)	1367(8)	3856(4)	26(2)
C(14)	5290(4)	1561(9)	3871(5)	37(2)
C(15)	6023(4)	-27(9)	3489(5)	35(2)
C(16)	6124(4)	2687(8)	3548(5)	26(2)
C(17)	6160(3)	4042(8)	3976(4)	25(2)
C(18)	6268(4)	5470(8)	3659(4)	30(2)
C(19)	4529(4)	-940(8)	5830(4)	29(2)
C(20)	4298(4)	425(9)	5491(5)	39(2)
C(21)	4247(4)	-1213(10)	6512(4)	36(2)
C(22)	4455(4)	-2291(8)	5379(6)	26(2)
C(23)	4774(3)	-3597(8)	5586(4)	23(2)
C(24)	4664(4)	-5050(8)	5276(5)	33(2)
C(25)	4808(4)	7218(10)	2593(6)	37(3)
C(26)	2317(4)	7374(10)	4754(6)	36(3)
H(1)	7260(30)	5620(50)	6210(50)	41
H(2)	6980(30)	4560(90)	5740(20)	41
H(3)	6480(30)	-5430(50)	7440(50)	37
H(4)	6610(20)	-4530(90)	7060(40)	37
H(5)	6020(20)	5030(70)	5430(30)	42
H(6)	6140(30)	5830(40)	4970(50)	42
H(7)	5620(30)	-4480(90)	6590(30)	39
H(8)	5250(30)	-5180(60)	6110(50)	39
N(1)	7429(2)	3700(6)	6328(4)	21(1)
N(2)	7102(3)	4812(7)	6140(4)	27(2)
N(3)	6430(3)	-3444(6)	7729(3)	23(2)
N(4)	6339(3)	-4607(7)	7314(4)	24(2)
N(5)	6130(3)	3824(7)	4628(4)	25(2)
N(6)	6224(3)	4940(7)	5065(4)	28(2)

6.40  $[(R^4Sn)_4S_6] \cdot 2CH_2Cl_2$  (**40**· $2CH_2Cl_2$ )

N(7)	5131(3)	-3348(7)	6018(4)	27(2)
N(8)	5454(3)	-4456(7)	6199(4)	26(2)
S(1)	6628(1)	1796(2)	7198(1)	26(1)
S(2)	7003(1)	-1554(2)	6507(1)	25(1)
S(3)	7029(1)	1472(2)	5106(1)	24(1)
S(4)	5523(1)	-1123(2)	7228(1)	25(1)
S(5)	5550(1)	1903(2)	5847(1)	26(1)
S(6)	5924(1)	-1430(2)	5132(1)	25(1)
Sn(1)	7203(1)	1083(1)	6304(1)	22(1)
Sn(2)	6442(1)	-853(1)	7416(1)	22(1)
Sn(3)	6107(1)	1228(1)	4930(1)	22(1)
Sn(4)	5349(1)	-738(1)	6029(1)	22(1)
Cl(1)	5396(1)	6929(3)	2171(1)	43(1)
Cl(2)	4896(1)	7196(3)	3492(1)	55(1)
Cl(3)	2365(1)	6845(2)	3903(1)	40(1)
Cl(4)	2914(1)	7364(3)	5175(1)	39(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	33(5)	13(4)	31(5)	1(3)	3(4)	0(3)
C(2)	27(5)	22(4)	37(5)	-4(4)	-8(4)	-1(4)
C(3)	23(5)	35(5)	44(6)	-6(4)	1(4)	-8(4)
C(4)	29(6)	18(4)	32(6)	-4(4)	-1(5)	0(4)
C(5)	25(5)	27(4)	26(5)	-1(4)	1(4)	-5(4)
C(6)	33(6)	31(5)	35(5)	-7(4)	-2(5)	0(4)
C(7)	35(5)	20(4)	28(5)	7(4)	-10(4)	-7(4)
C(8)	59(7)	47(6)	25(5)	6(4)	-16(5)	-23(5)
C(9)	56(7)	42(6)	21(5)	-6(4)	-6(5)	-5(5)
C(10)	45(7)	23(4)	16(5)	2(3)	0(5)	-8(4)
C(11)	33(5)	22(4)	20(5)	3(3)	1(4)	-1(4)
C(12)	54(7)	33(5)	31(6)	2(4)	-8(5)	-10(5)
C(13)	29(5)	28(4)	22(5)	-2(4)	-2(4)	-4(4)
C(14)	52(7)	34(5)	26(5)	3(4)	-17(5)	4(5)
C(15)	48(7)	34(5)	22(5)	1(4)	4(5)	1(5)
C(16)	33(6)	28(4)	17(5)	4(3)	-2(5)	-4(4)
C(17)	25(5)	25(4)	25(5)	2(4)	-7(4)	5(4)
C(18)	45(6)	28(5)	18(4)	-3(4)	-1(4)	5(4)
C(19)	39(6)	22(4)	27(5)	4(4)	3(4)	6(4)
C(20)	40(6)	39(5)	39(6)	-15(4)	1(5)	6(4)
C(21)	35(5)	40(5)	34(5)	-18(4)	10(4)	-8(4)
C(22)	15(5)	32(5)	32(6)	-7(4)	0(4)	2(3)

## 6 Kristallographische Daten

C(23)	19(5)	28(4)	22(4)	-3(3)	4(4)	-6(3)
C(24)	37(6)	21(4)	41(5)	-1(4)	-11(5)	0(4)
C(25)	23(6)	50(6)	39(8)	5(4)	-1(5)	-5(4)
C(26)	38(7)	40(5)	30(7)	-2(4)	4(5)	1(4)
N(1)	14(3)	21(3)	28(4)	-1(3)	0(3)	0(3)
N(2)	35(5)	18(3)	29(5)	-4(3)	-10(4)	-7(3)
N(3)	28(4)	17(3)	25(4)	1(3)	0(3)	3(3)
N(4)	17(4)	20(3)	37(5)	3(3)	-4(4)	0(3)
N(5)	23(4)	19(3)	33(5)	-3(3)	-6(3)	1(3)
N(6)	43(5)	23(4)	18(4)	-1(3)	5(4)	4(3)
N(7)	39(5)	25(3)	17(3)	3(3)	4(4)	0(3)
N(8)	30(4)	26(4)	22(5)	0(3)	2(3)	3(3)
S(1)	32(1)	20(1)	26(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
S(2)	28(1)	21(1)	24(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
S(3)	24(1)	28(1)	21(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
S(4)	25(1)	28(1)	21(1)	2(1)	1(1)	-3(1)
S(5)	35(1)	20(1)	22(1)	1(1)	2(1)	2(1)
S(6)	28(1)	23(1)	25(1)	2(1)	5(1)	-1(1)
Sn(1)	22(1)	21(1)	22(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
Sn(2)	25(1)	21(1)	20(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
Sn(3)	25(1)	21(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
Sn(4)	23(1)	22(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
Cl(1)	33(2)	64(2)	31(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
Cl(2)	45(2)	88(2)	33(2)	-7(1)	4(1)	-21(2)
Cl(3)	45(2)	45(1)	30(1)	1(1)	0(1)	2(1)
Cl(4)	32(2)	54(1)	32(1)	6(1)	0(1)	-1(1)

---

**6.41  $[(R^5Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2PhN_2H_3$  (**41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)**

Verbindung **41**·2PhN<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) kristallisierte in Form farbloser Blöcke nach Übersichten einer Lösung von Dichlormethan mit *n*-Hexan nach zwölf Wochen. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2t*. N–H-Protonen wurden auf der Differenz-FOURIER-Karte gefunden und frei verfeinert.

Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>84</sub> N <sub>12</sub> S <sub>10</sub> Sn <sub>6</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>−1</sup>	2006.13
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.14·0.13·0.12
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zelldimensionen $a, b, c$ / Å	10.8172(6), 11.0840(7), 16.3196(10)
Zellwinkel $\alpha, \beta, \gamma$ / °	96.913(5), 104.833(4), 93.775(5)
Zellvolumen $V$ / Å <sup>3</sup>	1868.18(19)
Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>−3</sup>	1.783
Absorptionskoeffizient $\mu(MoK_\alpha)$ / mm <sup>−1</sup>	2.299
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.753/0.825
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.32–53.56
Gemessene Reflexe	16940
Unabhängige Reflexe	7888 ( $R_{int} = 0.0575$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	6322
Anzahl der verfeinerten Parameter	418 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.038/0.095
GooF (für alle Reflexe)	0.951
Maximale Restelektronendichte / e <sup>−</sup> ·Å <sup>−3</sup>	1.31/−1.92

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	-69(5)	9356(4)	1587(3)	30(1)
C(2)	-112(5)	10644(4)	1306(3)	34(1)
C(3)	-1007(5)	8428(4)	909(4)	38(1)
C(4)	-378(5)	9369(4)	2448(3)	33(1)
C(5)	688(5)	9898(4)	3228(3)	31(1)
C(6)	361(5)	10173(5)	4066(3)	37(1)
C(7)	2977(5)	11782(4)	4100(3)	36(1)
C(8)	4075(6)	12269(5)	4741(3)	41(1)
C(9)	4231(6)	13492(5)	5075(4)	50(1)
C(10)	3294(6)	14249(5)	4775(4)	52(2)
C(11)	2210(6)	13777(5)	4121(4)	50(2)
C(12)	2047(6)	12535(5)	3787(4)	41(1)
C(13)	2862(5)	4628(4)	1012(3)	32(1)
C(14)	3591(5)	4106(4)	389(3)	39(1)
C(15)	1433(5)	4514(4)	615(3)	36(1)
C(16)	3185(5)	4010(4)	1826(3)	34(1)
C(17)	4485(5)	4415(4)	2443(3)	31(1)
C(18)	5080(6)	3547(4)	3024(4)	40(1)
C(19)	7279(5)	5784(4)	2793(3)	35(1)
C(20)	7336(5)	4937(5)	2121(3)	38(1)
C(21)	8503(6)	4789(6)	1939(4)	47(1)
C(22)	9612(6)	5483(5)	2430(4)	48(1)
C(23)	9557(6)	6320(5)	3124(4)	48(1)
C(24)	8407(6)	6470(5)	3310(4)	42(1)
C(25)	7003(5)	1006(4)	3957(3)	37(1)
C(26)	7186(5)	1203(4)	3169(3)	37(1)
C(27)	7940(6)	2232(4)	3095(4)	39(1)
C(28)	8495(6)	3094(5)	3805(4)	44(1)
C(29)	8294(6)	2911(5)	4584(4)	46(1)
C(30)	7569(6)	1886(5)	4675(3)	40(1)
H(1)	3610(70)	10360(60)	3690(40)	49
H(2)	6100(60)	6640(60)	3250(40)	47
H(3)	6330(70)	-250(60)	4620(50)	60
H(4)	6930(70)	-990(60)	3210(50)	64
H(5)	5310(70)	-1040(60)	2940(50)	64
N(1)	1810(4)	10022(3)	3118(3)	31(1)
N(2)	2858(4)	10499(4)	3839(3)	33(1)
N(3)	4943(4)	5507(3)	2433(3)	30(1)
N(4)	6130(4)	5949(3)	3051(3)	31(1)
N(5)	6261(5)	-34(4)	4052(3)	40(1)
N(6)	6137(5)	-1109(4)	3438(3)	43(1)

6.41  $[(R^5Sn)_4Sn_2S_{10}] \cdot 2PhN_2H_3$  (**41**· $2PhN_2H_3$ )

S(1)	2829(1)	7446(1)	2655(1)	29(1)
S(2)	2118(1)	7714(1)	426(1)	28(1)
S(3)	5480(1)	7660(1)	1314(1)	29(1)
S(4)	3514(1)	10518(1)	1715(1)	31(1)
S(5)	3768(1)	9234(1)	-846(1)	31(1)
Sn(1)	1906(1)	8944(1)	1772(1)	26(1)
Sn(2)	3580(1)	6544(1)	1462(1)	26(1)
Sn(3)	4321(1)	9272(1)	672(1)	26(1)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	32(3)	23(2)	34(2)	4(2)	8(2)	4(2)
C(2)	31(3)	29(2)	40(3)	9(2)	7(2)	7(2)
C(3)	30(3)	31(2)	47(3)	-4(2)	3(2)	-2(2)
C(4)	36(3)	24(2)	41(3)	6(2)	13(2)	5(2)
C(5)	40(3)	20(2)	37(3)	8(2)	13(2)	8(2)
C(6)	42(3)	38(3)	35(3)	10(2)	16(2)	10(2)
C(7)	38(3)	32(2)	36(3)	4(2)	10(2)	2(2)
C(8)	40(3)	42(3)	41(3)	9(2)	9(2)	1(2)
C(9)	51(4)	49(3)	44(3)	-3(2)	10(3)	-9(3)
C(10)	55(4)	37(3)	58(4)	-8(3)	14(3)	-3(3)
C(11)	48(4)	35(3)	64(4)	-3(3)	13(3)	7(2)
C(12)	43(3)	33(2)	45(3)	1(2)	10(2)	5(2)
C(13)	36(3)	17(2)	39(3)	-1(2)	7(2)	-4(2)
C(14)	42(3)	29(2)	44(3)	-1(2)	15(2)	3(2)
C(15)	31(3)	29(2)	45(3)	2(2)	5(2)	0(2)
C(16)	32(3)	22(2)	48(3)	9(2)	9(2)	2(2)
C(17)	35(3)	20(2)	40(3)	8(2)	9(2)	3(2)
C(18)	42(3)	28(2)	46(3)	12(2)	4(2)	3(2)
C(19)	30(3)	29(2)	45(3)	17(2)	5(2)	3(2)
C(20)	37(3)	40(3)	38(3)	14(2)	7(2)	4(2)
C(21)	45(3)	56(3)	45(3)	11(3)	17(3)	16(3)
C(22)	35(3)	55(3)	54(3)	18(3)	11(3)	5(3)
C(23)	32(3)	47(3)	65(4)	26(3)	4(3)	1(2)
C(24)	41(3)	33(2)	49(3)	16(2)	4(2)	2(2)
C(25)	38(3)	29(2)	42(3)	6(2)	5(2)	8(2)
C(26)	41(3)	31(2)	36(3)	2(2)	6(2)	11(2)
C(27)	46(3)	31(2)	43(3)	9(2)	12(2)	9(2)
C(28)	44(3)	30(2)	57(3)	14(2)	8(3)	7(2)
C(29)	52(4)	30(2)	47(3)	-1(2)	-2(3)	9(2)
C(30)	44(3)	37(3)	36(3)	4(2)	4(2)	10(2)
N(1)	36(2)	23(2)	33(2)	6(2)	7(2)	4(2)

## 6 Kristallographische Daten

N(2)	35(2)	31(2)	32(2)	4(2)	9(2)	3(2)
N(3)	31(2)	21(2)	36(2)	7(2)	5(2)	4(2)
N(4)	35(2)	21(2)	34(2)	4(2)	3(2)	-1(2)
N(5)	48(3)	34(2)	39(2)	8(2)	12(2)	5(2)
N(6)	47(3)	30(2)	47(3)	3(2)	7(2)	1(2)
S(1)	36(1)	23(1)	30(1)	7(1)	8(1)	5(1)
S(2)	33(1)	22(1)	30(1)	6(1)	7(1)	5(1)
S(3)	31(1)	23(1)	35(1)	8(1)	8(1)	5(1)
S(4)	37(1)	19(1)	37(1)	4(1)	13(1)	1(1)
S(5)	32(1)	29(1)	30(1)	8(1)	6(1)	-1(1)
Sn(1)	31(1)	19(1)	31(1)	5(1)	9(1)	4(1)
Sn(2)	32(1)	17(1)	30(1)	5(1)	7(1)	3(1)
Sn(3)	30(1)	21(1)	29(1)	8(1)	8(1)	4(1)

---



## 6.42 $[\{Au_2(dppp)\}_2AuS_2]_2[SnCl_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$ (**42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Verbindung **42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierte nach Überschichten der Reaktionslösung mit Toluol nach acht Wochen. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*. Ein Phenylring (C43A–C48A/C43B–C48B) und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sind fehlgeordnet. Die Fehlordnung wurde in zwei Lagen mit einer Besetzung von 0.523(12)/0.477(12) unter Verwendung des *AFIX 66-Restraints* modelliert. Die Fehlordnung von CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde ebenfalls in zwei Lagen modelliert (0.574(9)/0.426(9)), wobei die zweite Lage (C55B, Cl4B, Cl5B) zusätzlich durch Inversionssymmetrie fehlgeordnet wird. Innerhalb dieser Segmente wurden *Restraints* auf die thermischen Auslenkungsparameter und Strukturparameter des fehlgeordneten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verwendet.

Summenformel	C <sub>110</sub> H <sub>108</sub> Au <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> P <sub>8</sub> S <sub>4</sub> Sn <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	4367.51
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.32·0.28·0.20
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	13.8589(5), 14.1584(6), 18.2948(8)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	98.808(3), 93.015(3), 118.037(3)
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	3099.1(2)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	1
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	2.340
Absorptionskoeffizient $\mu(Mo_{K\alpha})$ / mm <sup>-1</sup>	12.608
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.013/0.065
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	3.32–53.60
Gemessene Reflexe	60142
Unabhängige Reflexe	13124 ( <i>R<sub>int</sub></i> = 0.1054)
Unabhängige Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	9878
Anzahl der verfeinerten Parameter	693 (133 <i>Restraints</i> )
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))/ <i>wR</i> <sub>2</sub> (für alle Reflexe)	0.038/0.086
GooF (für alle Reflexe)	0.928
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.98/–1.88

## 6 Kristallographische Daten

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq/iso}$
C(1)	1333(6)	-1936(7)	2909(5)	38(2)
C(2)	460(6)	-1557(6)	2914(5)	33(2)
C(3)	-545(6)	-2337(6)	3247(5)	34(2)
C(4)	3365(7)	131(7)	3147(5)	39(2)
C(5)	3965(8)	1105(8)	2908(6)	52(2)
C(6)	4697(9)	2065(9)	3427(7)	67(3)
C(7)	4813(8)	2051(9)	4176(7)	59(3)
C(8)	4243(8)	1107(9)	4407(6)	56(2)
C(9)	3515(7)	136(8)	3904(5)	48(2)
C(10)	3313(6)	-1778(7)	2328(5)	36(2)
C(11)	3948(9)	-1599(10)	1766(7)	61(3)
C(12)	4609(10)	-2084(11)	1671(7)	67(3)
C(13)	4633(8)	-2743(8)	2126(7)	57(3)
C(14)	4001(9)	-2916(9)	2701(7)	62(3)
C(15)	3342(8)	-2442(8)	2787(6)	51(2)
C(16)	-1350(6)	-794(6)	3719(4)	33(2)
C(17)	-895(8)	143(7)	3403(5)	46(2)
C(18)	-578(9)	1156(8)	3855(6)	53(2)
C(19)	-723(8)	1245(8)	4589(5)	49(2)
C(20)	-1166(9)	331(8)	4888(6)	56(2)
C(21)	-1478(8)	-688(8)	4460(5)	52(2)
C(22)	-2774(6)	-3129(6)	3533(4)	34(2)
C(23)	-3760(6)	-3117(7)	3647(5)	40(2)
C(24)	-4581(7)	-3927(7)	3929(5)	42(2)
C(25)	-4460(7)	-4794(7)	4102(5)	46(2)
C(26)	-3490(7)	-4831(7)	3989(5)	45(2)
C(27)	-2650(7)	-4011(7)	3716(5)	40(2)
C(28)	885(7)	2984(7)	1521(5)	39(2)
C(29)	-205(7)	2172(7)	1760(5)	40(2)
C(30)	-1187(7)	2314(8)	1482(5)	43(2)
C(31)	3224(7)	3688(7)	1497(5)	42(2)
C(32)	3204(9)	4172(8)	912(6)	54(2)
C(33)	4206(12)	4961(9)	726(7)	72(3)
C(34)	5173(12)	5250(9)	1140(8)	87(5)
C(35)	5191(10)	4747(10)	1753(7)	78(4)
C(36)	4202(8)	3970(9)	1932(7)	61(3)
C(37)	2125(6)	2663(6)	2670(4)	34(2)
C(38)	2456(7)	3639(7)	3178(5)	41(2)
C(39)	2599(6)	3701(7)	3935(5)	41(2)
C(40)	2423(7)	2789(7)	4212(5)	43(2)
C(41)	2121(9)	1829(8)	3729(6)	55(2)
C(42)	1943(8)	1755(8)	2950(5)	47(2)

6.42  $\{[Au_2(dppp)]_2AuS_2\}_2[SnCl_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$  (**42**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

C(43A)	-3396(9)	1586(12)	1118(7)	50(3)
C(44A)	-3161(9)	2076(13)	500(7)	69(6)
C(45A)	-3887(11)	2371(12)	182(6)	68(5)
C(46A)	-4848(10)	2176(12)	483(8)	60(5)
C(47A)	-5083(8)	1687(12)	1101(8)	57(5)
C(48A)	-4357(10)	1392(12)	1419(7)	55(4)
C(43B)	-3628(13)	1360(16)	1210(9)	50(3)
C(44B)	-4216(16)	720(16)	518(10)	101(9)
C(45B)	-5075(15)	837(16)	196(9)	115(10)
C(46B)	-5345(12)	1595(16)	566(10)	71(7)
C(47B)	-4757(17)	2236(18)	1258(11)	102(10)
C(48B)	-3898(17)	2118(18)	1579(9)	108(10)
C(49)	-2626(7)	1358(8)	2590(5)	46(2)
C(50)	-3229(8)	445(8)	2877(6)	51(2)
C(51)	-3421(9)	528(9)	3602(6)	57(2)
C(52)	-2993(8)	1551(9)	4053(6)	57(3)
C(53)	-2388(8)	2477(9)	3782(6)	55(2)
C(54)	-2209(7)	2372(8)	3041(5)	47(2)
P(1)	2490(2)	-1091(2)	2461(1)	35(1)
P(2)	-1726(2)	-2102(2)	3120(1)	32(1)
P(3)	1939(2)	2583(2)	1674(1)	34(1)
P(4)	-2485(2)	1192(2)	1597(1)	42(1)
S(1)	1038(2)	-777(2)	268(1)	36(1)
S(2)	-2606(2)	-2072(2)	679(1)	37(1)
Sn(1)	650(1)	4715(1)	3918(1)	44(1)
Au(1)	-767(1)	-1387(1)	509(1)	34(1)
Au(2)	1480(1)	941(1)	960(1)	33(1)
Au(3)	1827(1)	-866(1)	1384(1)	35(1)
Au(4)	-2559(1)	-422(1)	1129(1)	38(1)
Au(5)	-2181(1)	-2095(1)	1916(1)	33(1)
Cl(1)	-257(2)	5805(2)	4365(2)	57(1)
Cl(2)	631(3)	5157(2)	2646(2)	72(1)
Cl(3)	2567(2)	6261(2)	4373(1)	45(1)
C(55A)	8550(20)	4985(15)	1377(11)	122(8)
Cl(4A)	7807(5)	4546(6)	2086(5)	116(3)
Cl(5A)	8613(11)	6124(7)	1187(5)	171(6)
C(55B)	1082(11)	5355(7)	606(5)	370(15)
Cl(4B)	2252(11)	5919(7)	-123(5)	370(15)
Cl(5B)	12(11)	4071(7)	-303(5)	372(15)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	32(4)	46(4)	38(5)	15(4)	9(3)	18(3)
C(2)	32(4)	33(4)	30(4)	9(3)	6(3)	12(3)
C(3)	32(4)	34(4)	33(4)	11(3)	5(3)	12(3)
C(4)	35(4)	49(5)	35(5)	10(4)	3(3)	22(4)
C(5)	53(5)	46(5)	46(6)	18(4)	2(4)	13(4)
C(6)	53(6)	52(6)	75(8)	13(5)	-2(6)	10(5)
C(7)	48(5)	59(6)	60(7)	0(5)	-5(5)	23(5)
C(8)	57(6)	65(6)	38(5)	7(5)	-5(4)	25(5)
C(9)	43(5)	54(5)	40(5)	11(4)	1(4)	19(4)
C(10)	25(3)	41(4)	36(5)	6(3)	1(3)	12(3)
C(11)	57(6)	82(8)	66(7)	31(6)	25(5)	44(6)
C(12)	71(7)	96(9)	52(7)	11(6)	20(5)	55(7)
C(13)	44(5)	60(6)	66(7)	-4(5)	-5(5)	29(5)
C(14)	59(6)	69(7)	79(8)	29(6)	10(6)	44(6)
C(15)	48(5)	58(6)	57(6)	24(5)	15(4)	29(4)
C(16)	26(3)	39(4)	32(4)	7(3)	0(3)	16(3)
C(17)	58(5)	47(5)	32(5)	6(4)	2(4)	27(4)
C(18)	68(6)	45(5)	43(6)	19(4)	3(5)	22(5)
C(19)	48(5)	57(5)	40(5)	-6(4)	-8(4)	30(4)
C(20)	65(6)	57(6)	31(5)	9(4)	17(4)	17(5)
C(21)	60(6)	40(5)	36(5)	8(4)	13(4)	7(4)
C(22)	29(4)	36(4)	28(4)	10(3)	7(3)	8(3)
C(23)	32(4)	49(5)	38(5)	11(4)	7(3)	19(4)
C(24)	32(4)	52(5)	38(5)	5(4)	5(3)	17(4)
C(25)	38(4)	48(5)	41(5)	18(4)	8(4)	10(4)
C(26)	39(4)	44(5)	41(5)	15(4)	3(4)	11(4)
C(27)	34(4)	49(5)	36(5)	11(4)	5(3)	18(4)
C(28)	39(4)	47(5)	34(4)	12(4)	4(3)	22(4)
C(29)	39(4)	50(5)	27(4)	4(3)	3(3)	21(4)
C(30)	43(4)	55(5)	32(5)	5(4)	5(4)	25(4)
C(31)	42(4)	38(4)	39(5)	6(4)	16(4)	15(4)
C(32)	75(7)	48(5)	44(6)	13(4)	29(5)	30(5)
C(33)	104(10)	41(5)	53(7)	6(5)	36(7)	20(6)
C(34)	92(10)	42(6)	77(9)	-16(6)	51(8)	-3(6)
C(35)	55(6)	69(7)	64(8)	-9(6)	26(6)	-1(5)
C(36)	38(5)	64(6)	58(7)	4(5)	7(4)	9(4)
C(37)	29(4)	41(4)	28(4)	8(3)	2(3)	15(3)
C(38)	38(4)	37(4)	39(5)	10(4)	1(4)	12(3)
C(39)	30(4)	47(5)	41(5)	4(4)	-1(3)	17(4)
C(40)	48(5)	51(5)	28(4)	6(4)	3(4)	23(4)
C(41)	76(7)	53(6)	38(5)	19(4)	7(5)	30(5)
C(42)	62(6)	46(5)	30(5)	5(4)	5(4)	26(4)

6.42  $\{Au_2(dppp)\}_2AuS_2[SnCl_3]_2 \cdot 2CH_2Cl_2$  (**42**· $2CH_2Cl_2$ )

C(43A)	44(6)	80(9)	29(5)	1(5)	3(4)	37(7)
C(44A)	51(10)	110(16)	49(11)	30(10)	5(7)	38(10)
C(45A)	61(10)	94(14)	44(11)	21(9)	1(7)	33(10)
C(46A)	60(10)	74(12)	44(10)	-3(8)	-8(8)	38(10)
C(47A)	58(10)	62(12)	68(13)	9(9)	25(9)	42(9)
C(48A)	54(9)	70(12)	56(11)	19(9)	21(8)	39(9)
C(43B)	44(6)	80(9)	29(5)	1(5)	3(4)	37(7)
C(44B)	127(18)	81(15)	86(15)	-36(11)	-74(14)	68(13)
C(45B)	124(18)	80(16)	119(18)	-42(13)	-85(14)	60(13)
C(46B)	26(9)	118(17)	65(14)	14(13)	4(9)	33(11)
C(47B)	114(19)	120(20)	90(17)	-20(14)	-27(14)	92(16)
C(48B)	117(18)	130(20)	90(17)	-43(14)	-48(14)	95(15)
C(49)	35(4)	64(6)	39(5)	-2(4)	3(4)	27(4)
C(50)	44(5)	56(6)	47(6)	5(4)	13(4)	22(4)
C(51)	56(6)	58(6)	50(6)	10(5)	16(5)	21(5)
C(52)	54(6)	83(7)	38(5)	4(5)	12(4)	39(5)
C(53)	48(5)	71(7)	42(6)	-1(5)	12(4)	30(5)
C(54)	43(5)	60(6)	34(5)	-3(4)	10(4)	25(4)
P(1)	30(1)	41(1)	33(1)	12(1)	6(1)	17(1)
P(2)	31(1)	35(1)	28(1)	8(1)	4(1)	12(1)
P(3)	33(1)	40(1)	27(1)	10(1)	5(1)	14(1)
P(4)	34(1)	54(1)	35(1)	-3(1)	1(1)	24(1)
S(1)	39(1)	45(1)	27(1)	10(1)	8(1)	20(1)
S(2)	36(1)	42(1)	28(1)	7(1)	2(1)	15(1)
Sn(1)	44(1)	35(1)	52(1)	8(1)	2(1)	18(1)
Au(1)	35(1)	39(1)	26(1)	8(1)	4(1)	16(1)
Au(2)	31(1)	39(1)	27(1)	9(1)	4(1)	14(1)
Au(3)	33(1)	43(1)	31(1)	12(1)	7(1)	18(1)
Au(4)	33(1)	47(1)	30(1)	3(1)	4(1)	17(1)
Au(5)	30(1)	39(1)	26(1)	8(1)	3(1)	12(1)
Cl(1)	64(1)	58(1)	63(2)	13(1)	2(1)	42(1)
Cl(2)	111(2)	48(1)	45(2)	-5(1)	-15(2)	37(2)
Cl(3)	44(1)	41(1)	39(1)	3(1)	6(1)	14(1)
C(55A)	160(20)	66(12)	92(15)	9(12)	-74(10)	26(15)
Cl(4A)	74(4)	103(5)	158(8)	-28(4)	-17(4)	51(4)
Cl(5A)	338(16)	138(7)	90(6)	-12(4)	-43(7)	175(9)
C(55B)	371(15)	371(15)	371(15)	76(4)	52(4)	180(8)
Cl(4B)	370(15)	371(15)	370(15)	75(4)	51(4)	180(7)
Cl(5B)	372(15)	371(15)	372(15)	76(4)	53(4)	180(7)

## 6.43 Bis(trimethylsilyl)sulfid (G)

Kristalle von Bis(trimethylsilyl)sulfid (**G**) wurden durch langsames Abkühlen mit einer Rate von 0.1 K/min der Verbindung in einer Glaskapillare auf dem Diffraktometerkopf eines *Stoe IPDS2* erhalten. Die Messung war von limitierter Qualität. Der Datensatz war verzwillingt. Aus diesem Grund wurde eine hklf5-Verfeinerung durchgeführt (BASF = 0.383(6)). Äquivalente Reflexe wurden zusammengefasst.

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> SSi <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	178.44
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.80·0.30·0.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	18.407(4), 5.7619(7), 11.610(2)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 113.848(15), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1126.2(4)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.052
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	0.438
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.696/0.832
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	4.84–50.00
Gemessene Reflexe	976
Unabhängige Reflexe	976 ( $R_{int} = 0.0972$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	755
Anzahl der verfeinerten Parameter	46 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.094/0.239
GooF (für alle Reflexe)	1.202
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.87/−0.32
CCDC	1011096

6.43 Bis(trimethylsilyl)sulfid (**G**)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	3702(4)	7878(13)	874(6)	73(2)
C(2)	4208(4)	7753(13)	3720(6)	70(2)
C(3)	3195(4)	3839(12)	2071(7)	72(2)
S(1)	5000	3775(4)	2500	61(1)
Si(1)	4007(1)	5956(3)	2297(2)	59(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(1)	85(4)	68(4)	62(3)	3(3)	28(3)	10(3)
C(2)	86(5)	64(4)	60(3)	-2(3)	30(3)	7(3)
C(3)	76(4)	60(4)	84(4)	-3(3)	35(3)	-2(3)
S(1)	75(1)	52(1)	61(1)	0	31(1)	0
Si(1)	71(1)	53(1)	57(1)	-1(1)	29(1)	1(1)

## 6.44 Bis(trimethylsilyl)selenid (H)

Kristalle von Bis(trimethylsilyl)selenid (**H**) in Form farbloser Blöcke wurden durch langsames Abkühlen der reinen Verbindung auf eine Temperatur von 233 K erhalten. Die Kristalle wurden schnell in flüssigen Stickstoff transferiert und unter einem Lichtmikroskop präpariert. Schneller Transfer der Kristalle zum Diffraktometer erlaubte die Röntgenkristallstrukturanalyse. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> SeSi <sub>2</sub>
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	225.34
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.54·0.50·0.44
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	9.1640(16), 11.007(2), 11.651(2)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 102.588(15), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1147.0(3)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.305
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	3.421
Absorptionskorrektur	multi-scan
min./max. Transmission	0.101/0.124
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	5.86–50.50
Gemessene Reflexe	2616
Unabhängige Reflexe	1036 ( $R_{int} = 0.1399$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	685
Anzahl der verfeinerten Parameter	45 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.064/0.099
GooF (für alle Reflexe)	0.873
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	0.94/−0.81



6.44 Bis(trimethylsilyl)selenid (**H**)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	5928(9)	2616(7)	6086(5)	49(2)
C(2)	8044(8)	3344(7)	8398(5)	42(2)
C(3)	7813(9)	4909(7)	6210(6)	54(2)
Se(1)	5000	5190(1)	7500	41(1)
Si(1)	6759(2)	3911(2)	7031(1)	35(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(1)	53(5)	57(5)	38(3)	-5(3)	13(3)	0(4)
C(2)	34(4)	54(4)	38(3)	-3(3)	9(3)	2(4)
C(3)	56(5)	63(5)	47(3)	3(4)	23(3)	0(4)
Se(1)	44(1)	42(1)	40(1)	0	18(1)	0
Si(1)	39(1)	42(1)	25(1)	-1(1)	11(1)	0(1)

## 6.45 Bis(trimethylsilyl)tellurid (J)

Kristalle von Bis(trimethylsilyl)tellurid (J) in Form farblose Blöcke wurden durch langsames Abkühlen der reinen Verbindung auf eine Temperatur von 233 K erhalten. Die Kristalle wurden schnell in flüssigen Stickstoff transferiert und unter einem Lichtmikroskop präpariert. Schneller Transfer der Kristalle zum Diffraktometer erlaubte die Röntgenkristallstrukturanalyse. Die Datensammlung erfolgte an einem *Stoe IPDS2*.

Summenformel	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> Si <sub>2</sub> Te
Molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>	273.98
Kristallgröße / mm <sup>3</sup>	0.40·0.30·0.20
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	9.508(5), 11.183(6), 11.703(10)
Zellwinkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 103.94(5), 90
Zellvolumen <i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1207.7(14)
Formeleinheiten pro Elementarzelle <i>Z</i>	4
Röntgenographische Dichte $\rho_{calc}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.507
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$ / mm <sup>-1</sup>	2.603
Absorptionskorrektur	numerisch
min./max. Transmission	0.284/0.613
Messtemperatur / K	100(2)
Messbereich $2\theta$ / °	5.72–53.34
Gemessene Reflexe	4199
Unabhängige Reflexe	1279 ( $R_{int} = 0.0740$ )
Unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ )	1247
Anzahl der verfeinerten Parameter	45 (0 <i>Restraints</i> )
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )/ $wR_2$ (für alle Reflexe)	0.035/0.085
GooF (für alle Reflexe)	1.149
Maximale Restelektronendichte / e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup>	1.45/–2.13
CCDC	1059622

6.45 Bis(trimethylsilyl)tellurid (**J**)

Atom	x/ <i>a</i>	y/ <i>b</i>	z/ <i>c</i>	<i>U</i> <sub>eq/iso</sub>
C(1)	2991(3)	6713(3)	3480(2)	29(1)
C(2)	990(3)	7384(3)	1106(3)	32(1)
C(3)	2980(4)	5206(3)	1304(4)	33(1)
Si(1)	1852(1)	6127(1)	2074(1)	21(1)
Te(1)	0	4693(1)	2500	24(1)

Atom	<i>U</i> <sub>11</sub>	<i>U</i> <sub>22</sub>	<i>U</i> <sub>33</sub>	<i>U</i> <sub>23</sub>	<i>U</i> <sub>13</sub>	<i>U</i> <sub>12</sub>
C(1)	27(1)	33(2)	25(1)	1(1)	0(1)	-8(1)
C(2)	33(2)	31(2)	29(1)	7(1)	3(1)	2(1)
C(3)	30(2)	35(2)	38(2)	-3(1)	16(2)	2(1)
Si(1)	20(1)	20(1)	21(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Te(1)	20(1)	17(1)	37(1)	0	9(1)	0



# 7 Anhang

## 7.1 Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalente
BMI	1-Butyl-3-methylimidazolium
byp	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CIE	<i>Commission internationale de l'éclairage</i>
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CP	<i>cross polarization</i>
CW	<i>continuous wave</i>
Cy	Cyclohexyl
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
E	Chalkogenatom
engl.	englisch
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii, et aliae</i>
ecp	<i>effective core potential</i>
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESI	Elektrospray-Ionisation
GooF	<i>goodness of fit</i>
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
HAADF	<i>high-angle annular dark-field</i>

HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSQC	<i>heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy</i>
IR	Infrarot
LED	light-emitting diode
<i>m</i>	Masse
MAS	<i>magic angle spinning</i>
Me	Methyl
<i>n</i> Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NPA	<i>natural population analysis</i>
Oct	<i>n</i> -Octyl
OLDED	<i>organic light emitting diode</i>
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
R	organischer Substituent
R <sup>1</sup>	CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)O
R <sup>2</sup>	CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(O)CHCMe <sub>2</sub>
R <sup>3</sup>	4-(CH <sub>2</sub> CH)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
R <sup>4</sup>	CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)NNH <sub>2</sub>
R <sup>5</sup>	CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)NNHPh
R <sup>6</sup>	CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)NNC(S)NHPh
R <sup>7</sup>	{CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)NNC} <sub>2</sub> C(O)
R <sup>8</sup>	CMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(Me)NNC(O)NNH <sub>2</sub>
R <sup>F</sup> , R <sup>F'</sup>	funktionalisierter organischer Substituent
R <sup>x</sup>	organisches Molekül mit komplementärer Reaktivität
STEM	<i>scanning transmission electron microscope</i>
SWCNT	<i>single-wall carbon nanotubes</i>
T	Tetrelatom
TD	<i>time dependent</i>
<i>tert</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran

TZVP	<i>triple zeta valence plus polarization</i>
willk.	willkürlich
X	Halogen, Heteroatom-Substituent
$z$	Ladung
z. B.	zum Beispiel
$\delta$	chemische Verschiebung
$\delta_{iso}$	isotrope chemische Verschiebung
$\Delta\delta$	Anisotropie
$\eta$	Asymmetrie
$\Sigma(r_{cov})$	Summe der Kovalenzradien
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

## 7.2 Verbindungsverzeichnis

1	$[(R^1Sn)_3S_4Cl]$
2	$(C_{16}H_9CC)Cy_3Sn$
3	$(C_{16}H_9CC)SnCl_3$
4	$(CMe_2H_2C(O)CH_2CMe_2Cl)SnCl_3$
5	$[(R^3Sn)_4S_6]$
6	$[(R^2Sn)_4Sn_2S_{10}]$
7	$[(R^1SnCl_2)_2S]$
8	$[(R^1SnCl)_2S_2]$
9	$[(R^1SnCl_2)_2Se]$
10	$[(R^1SnCl)_2Se_2]$
11	$[(R^1Sn)_3Se_4Cl]$
12	$[(R^1Sn)_3Se_4][SnCl_3]$
13	$[(R^1SnCl_2)_2Te]$
14	$[(R^1SnCl)_2Te_2]$
15 <sup>+</sup>	$[(R^1Sn)_3Te_4]^+$
16	$[(R^1Sn)_4Te_6]$
17	$[(R^4Sn)_3Se_4Cl]$
18	$[(R^4Sn)_3Se_4][SnCl_3]$
19	$[(R^5Sn)_3Se_4][SnCl_3]$
20	$[(R^4Sn)_3Te_4]_3[R^4SnCl_4][SnCl_3]_2$
21	$[(R^4Sn)_4Te_6]$
22	$[(R^5Sn)_3Te_4][SnCl_3]$
23	$[(R^5Sn)_4Te_6]$
24	$[(R^6Sn)_2Te_2]$
25	$[\{(HR^6)Sn\}_4Te_6]$
26	$[(HR^7)Sn_2TeCl_3]$
27	$[(HR^7)(HR^8)Sn_3TeCl_5]$
28	$[R^1(HR^7)(H_2R^7)_2Sn_7Te_8Cl_4]$
29	$[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$
30	$[(R^1Sn)_4(CuPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$
31	$[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8]$
32	$[(R^1Sn)_4(AgPPh_3)_2(SnCl)_2S_8] \cdot [(R^1Sn)_4S_6]$
33	$[(R^4Sn)_{10}Ag_{10}S_{20}]$



<b>34</b>	$[(R^1Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4]$
<b>35</b>	$[(R^4Sn)_2(AuPPh_3)_2S_4]$
<b>36</b>	$[(R^1Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$
<b>37</b>	$[(R^4Sn)_2(AuPMe_3)_2S_4]$
<b>38</b>	$[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}]$
<b>39</b>	$[SnCl_3(H_2O)(\mu-OH)]_2$
<b>40</b>	$[(R^4Sn)_4S_6]$
<b>41</b>	$[(R^5Sn)_4Sn_2S_{10}]$
<b>42</b>	$[ \{ Au_2(dppp) \}_2 AuS_2 ]_2 [SnCl_3]_2$
<b>A</b>	$R^1SnCl_3$
<b>B</b>	$R^2SnCl_3$
<b>C</b>	$R^3SnCl_3$
<b>D</b>	$HCCSnCl_3$
<b>E</b>	$NCCH_2CH_2SnCl_3$
<b>F</b>	$[(R^1Sn)_4S_6]$
<b>G</b>	$(Me_3Si)_2S$
<b>H</b>	$(Me_3Si)_2Se$
<b>J</b>	$(Me_3Si)_2Te$
<b>i</b>	$[(R^1SnCl)_3(\mu-S)_3]$
<b>ii</b>	$[ \{ (R^1Sn)(R^1SnCl)(\mu-S)_2 \}_2 (\mu-S) ]$
<b>iii</b>	$[(R^1Sn)_4Sn_2S_{10}]$
<b>iv</b>	$[(R^1Sn)_4Se_6]$
<b>v</b>	$[(R^1Sn)_3Te_4Cl]$

## 7.3 Darstellung der Eigenleistung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 2012 bis Juni 2015 unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg.

Verschiedene Personen haben Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Eike Dornsiepen, Maximilian Fritz, Benedikt Klein, Thorsten Leder, Jörn Münzer und Niklas Rinn befassten sich im Rahmen von Forschungspraktika ihres Master-Studiengangs mit der Thematik; Ralph Kusche fertigte eine Bachelorarbeit an.<sup>[275]</sup> Die Planung, Durchführung und Auswertung von Experimenten erfolgte unter Anleitung der beteiligten Personen beziehungsweise von mir persönlich.

In Kooperation mit Niklas Rinn wurden die Organozinn-selenid-Verbindungen  $[(R^1SnCl_2)_2Se]$  (**9**),  $[(R^1SnCl)_2Se_2]$  (**10**),  $[(R^1Sn)_3Se_4Cl]$  (**11**),  $[(R^4Sn)_3Se_4Cl]$  (**17**),  $[(R^4Sn)_3Se_4][SnCl_3]$  (**18**),  $[(R^5Sn)_3Se_4][SnCl_3]$  (**19**) und  $[(R^1Sn)_6(CuPPh_3)_2(Cu_2Sn)Se_{12}]$  (**38**) im Rahmen seiner Masterarbeit dargestellt, welche sich thematisch an das Thema dieser Arbeit anschloss und unter anderem von mir persönlich betreut wurde.<sup>[171]</sup>

Teile dieser Arbeit wurden im Voraus in Fachzeitschriften publiziert.

Teile von Abbildungen 1.1 und 1.2 wurden unter Nennung der entsprechenden Quelle aus der Literatur übernommen. Abbildungen 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.56 und 3.57 wurden von Nils W. Rosemann und Priv.-Doz. Dr. Sangam Chatterjee, Abbildungen 3.12 und 3.13 wurden von Dr. Andreas Beyer und Prof. Dr. Kerstin Volz erstellt und im Rahmen dieser Arbeit leicht überarbeitet. Alle anderen Abbildungen wurden von mir selbst erstellt.

Experimente wurden teilweise in Zusammenarbeit mit Mitarbeitern der zentralen Serviceabteilungen des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Interdisziplinäre Kooperationen fanden mit Arbeitsgruppen des Fachbereichs Physik der Philipps-Universität Marburg statt. Der Anteil der beteiligten Personen an den Experimenten wird im experimentellen Teil beziehungsweise dem kristallographischen Anhang dieser Arbeit beschrieben.

## 7.4 Lebenslauf

## 7.5 Liste der Publikationen

9. A Highly Directional Visible Light Emitter Driven by a Continuous Wave Laser Diode.  
J. P. Eußner, N. W. Rosemann, A. Beyer, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *zur Publikation eingereicht*.
8. Synthesis and Thorough Investigation of Discrete Organotin Telluride Clusters.  
J. P. Eußner, R. O. Kusche, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, *im Druck*.
7. Revisiting [(RSn<sup>IV</sup>)<sub>6</sub>Sn<sup>III</sup><sub>2</sub>S<sub>12</sub>]: Directed Synthesis, Crystal Transformation and Luminescence Properties.  
J. P. Eußner, B. E. K. Barth, U. Justus, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 22–24.
6. Bronze, Silver and Gold: Functionalized Group 11 Organotin Sulfide Clusters.  
J. P. Eußner, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11385–11388.
5. Diamondoid Hydrazones and Hydrazides: Sterically Demanding Ligands for Sn/S Cluster Design.  
B. E. K. Barth, B. A. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *Organometallics* **2014**, *33*, 1678–1688.
4. Syntheses and Characterization of Polyfunctional Organotin Chlorides.  
J. P. Eußner, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 295–299.
3. Functionalized Organotin-Chalcogenide Complexes that Exhibit Defect Heterocubane Scaffolds: Formation, Synthesis, and Characterization.  
J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.
2. Formation of Thiosemicarbazone-Functionalized Complexes with (GeS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and (SnS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Units.  
J. P. Eußner, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1827–1832.
1. pH-Dependent Bending In and Out of Purple Membranes Comprising BR-D85T.  
R. P. Baumann, J. Eußner, N. Hampp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21375–21382.

## 7.6 Liste der Präsentationen

10. Bronze, Silver and Gold: Functionalized Group 11 Organotin Sulfide Clusters.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Posterbeitrag zur „17. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung“ in Saarbrücken, 24.–26.09.2014.
9. Functional Binary and Ternary Organotin Chalcogenide Clusters.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Vortrag bei der Jahrestagung des Graduiertenkollegs „Funktionalisierung von Halbleitern (GRK1782)“ in San Sebastian (Spanien), 01.08.2014.
8. Functional Binary and Ternary Organotin Chalcogenide Clusters.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Posterbeitrag zur „International Summer School on Semiconductor Interfaces: Methods and Model Systems“ in San Sebastian (Spanien), 30.07.2014.
7. Functional Binary and Ternary Organotin Chalcogenide Clusters.  
J. P. Eußner, N. Rinn, S. Dehnen.  
Posterbeitrag zur „2<sup>nd</sup> International Conference on Bimetallic Complexes“ in Karlsruhe, 23.–25.09.2013.
6. Bildung, Synthese und Charakterisierung von funktionalisierten Organozinn-Chalkogenid Komplexen.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Vortrag beim „Wissenschaftlichem Kolloquium von Arbeitsgruppen für anorganische Chemie“ in Hirschegg (Österreich), 28.08.2013.
5. Formation, Synthesis, and Characterization of Binary and Ternary Functionalized Organotin-Chalcogenide Complexes.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Vortrag bei der Jahrestagung des Graduiertenkollegs „Funktionalisierung von Halbleitern (GRK1782)“ in Hofheim (in Unterfranken), am 21.08.2013.
4. Synthesis and Characterization of Functionalized Tetrel Sulfide-Clusters.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Vortrag beim „Kick-off Meeting“ im Rahmen des Graduiertenkollegs „Funktionalisierung von Halbleitern (GRK1782)“ in Rauischholzhausen, 24.10.2012.

3. Functionalized Tin-Sulfur-Clusters: Synthesis Characterization and Investigations on the Formation Pathway.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Posterbeitrag zur „16. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung“ in Göttingen, 26.–28.09.2012.
2. Functionalized Tin-Sulfur-Clusters: Synthesis Characterization and Investigations on the Formation Pathway.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Posterbeitrag „13<sup>th</sup> International Symposium on Inorganic Ring Systems (IRIS 13)“ in Victoria (Kanada), 30.07.2012.
1. Functionalized Tin-Sulfur-Clusters: Synthesis Characterization and Investigations on the Formation Pathway.  
J. P. Eußner, S. Dehnen.  
Posterbeitrag zum „Materialforschungstag Mittelhessen“ in Marburg, 10.07.2012.

# Danksagung

Das Erstellen dieser Arbeit und die Durchführung der zugrundeliegenden Experimente wären ohne die Unterstützung und den Beistand vieler Menschen nicht möglich gewesen. Dafür gilt ihnen allen mein herzlicher Dank.

Der Betreuerin dieser Arbeit Prof. Dr. Stefanie Dehnen danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen, die Möglichkeit diese Arbeit frei gestalten zu können und viele lehrreiche wissenschaftliche Diskussionen.

Prof. Dr. Kerstin Volz danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats.

Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim danke ich für die Bereitschaft in der Prüfungskommission mitzuwirken.

Ich danke meinen Kooperationspartnern Nils W. Rosemann, Priv.-Doz. Dr. Sangam Chatterjee, Dr. Andreas Beyer, Dr. Katharina Gries, Prof. Dr. Kerstin Volz, Sina Lippert, Dr. Arash Rahimi-Iman, Alexandra Ostapenko, Prof. Dr. Gregor Witte und Prof. Dr. Michael Dürr für die Messungen meiner Proben und den gegenseitigen Austausch bei herausfordernden Fragestellungen.

Ich danke allen Mitarbeitern der zentralen Service-Abteilungen des Fachbereich Chemie, insbesondere Dr. Klaus Harms, Michael Marsch und Radostan Riedel für die Unterstützung in der Kristallstrukturanalyse, Dr. Xiulan Xie für die Durchführung der Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie Dr. Istemi Kuzu für die Messung der RAMAN-Spektren.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Dr. Rodica Adabei, Dr. Lies Broeckaert, Philipp Bron, Carsten Donsbach, Armin Eulenstein, Dr. Beatrix Barth, Dr. Sarah Dane, Eike Dornsiepen, Kimon Flosdorf, Nicolas Frank, Eugenie Geringer, Alexander Gese, Stephanie Göbeler-Scheuer, Lukas Guggolz, Katharina Hanau, Dr. Samuel Heimann, Dr. Johanna Heine, Dr. habil. Małgorzata Hołyńska, Uwe Justus, Dr. Thomas Kaib, Dr. Sima Kaib-Haddadpour, Nis-Julian Kneusels, Nina Kramer, Thomas Krüger, Dr. Istemi Kuzu, Dr. Robert Langer, Eliza Leusmann, Niels Lichtenberger, Dr. Yumei Lin, Leon Maser, Stefan Mitzinger, Simon Muche, Fabian Müller, Marcus Müller, Isabell Nußbruch, Stefan Plociennik, Dejan Premužić, Dr. Matthias Reinmuth, Niklas

Rinn, Erika Samořová, Silke Santner, Felix Schneck, Ursula Siepe, Dr. Günther Thiele, Lisa Vondung, Mona Wagner, Dr. Bastian Weinert, Dr. Robert Wilson, Dewang Xie, Dr. Zhiliang You und Dr. Wen Yu bedanke ich mich für die freundliche, inspirierende Atmosphäre, das tolle Forschungsumfeld und die fortwährende Unterstützung.

Ich danke meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten im Master-Studiengang Jan Christmann, Eike Dornsiepen, Maximilian Fritz, Benedikt Klein, Ralph Kutsche, Thorsten Leder, Jörn Münzer und Niklas Rinn für ihre Unterstützung.

Ich danke dem Graduiertenkolleg „Funktionalisierung von Halbleitern“ (GRK 1782) der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung. Den am Graduiertenkolleg beteiligten Personen danke ich für die gute Vernetzung und neue wissenschaftliche Perspektiven.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere Judit, die mir in allen Phasen des Entstehens dieser Arbeit jedwede Unterstützung entgegenbrachten.



## 8 Literaturverzeichnis

- [1] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, C. Sanchez, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267–6292.
- [2] Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications, *H. A. Currie, S. V. Patwardhan, C. C. Perry, P. Roach, N. J. Shirtcliffe (Hrsg. F. Kickelbick), Wiley-VCH, Weinheim, 2007*, 255–299.
- [3] H. Berke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 15–30.
- [4] A. Doménech, M. T. Doménech-Carbó, M. S. del Río, M. L. V. de Agredos Pascual, E. Lima, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2371–2379.
- [5] A. Weiss, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 755–762.
- [6] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- [7] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 361–378.
- [8] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.
- [9] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, M. Biyikal, M. Hecht, K. Rurack, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12588–12604.
- [10] P. Fattahi, G. Yang, G. Kim, M. R. Abidian, *Adv. Materials* **2014**, *26*, 1846–1885.
- [11] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C.-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H. jung Kim, A. Sarkar, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nature Photonics* **2013**, *7*, 486–491.
- [12] M. Stöter, B. Biersack, S. Rosenfeldt, M. J. Leitzl, H. Kalo, R. Schobert, H. Yersin, G. A. Ozin, S. Förster, J. Breu, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5047–5051.
- [13] Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications, *F. Kickelbick, Wiley-VCH, Weinheim, 2007*, 1–48.

- [14] Q. Zhang, C.-F. Wang, L.-T. Ling, S. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 4358–4373.
- [15] T. de Roo, J. Haase, J. Keller, C. Hinz, M. Schmid, D. V. Seletskiy, H. Cölfen, A. Leitenstorfer, S. Mecking, *Adv. Funct. Mat.* **2014**, *24*, 2714–2719.
- [16] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605–7622.
- [17] B. Matt, S. Renaudineau, L.-M. Chamoreau, C. Afonso, G. Izzet, A. Proust, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3107–3112.
- [18] C. Bosch-Navarro, B. Matt, G. Izzet, C. Romero-Nieto, K. Dirian, A. Raya, S. I. Molina, A. Proust, D. M. Guldi, C. Martí-Gastaldo, E. Coronado, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4346–4354.
- [19] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303.
- [20] Y. Liu, Q. Lin, Q. Zhang, X. Bu, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8297–8301.
- [21] W. Schiwy, S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *402*, 77–86.
- [22] B. Krebs, H.-J. Jacobsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *421*, 97–104.
- [23] G. Thiele, T. Krüger, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4787–4791.
- [24] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134.
- [25] S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280.
- [26] J. Heine, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2425–2440.
- [27] T. W. Swaddle, J. Salerno, P. A. Tregloan, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 319–325.
- [28] C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13–28.
- [29] T. Jiang, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1099–1108.
- [30] J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeek, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 527.
- [31] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Mater.* **2011**, *10*, 682–686.

- [32] T. Kaib, S. Haddadpour, M. Kapitein, P. Bron, C. Schröder, H. Eckert, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2013**, *24*, 2211–2219.
- [33] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15694–15697.
- [34] N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366–2369.
- [35] S. Bag, P. N. Trikalitis, P. J. Chupas, G. S. Armatas, M. G. Kanatzidis, *Science* **2007**, *317*, 490–493.
- [36] R. L. Glitzendanner, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2623–2626.
- [37] J. I. Jang, S. Park, C. M. Harrison, D. J. Clark, C. D. Morris, I. Chung, M. G. Kanatzidis, *Optics Letters* **2013**, *38*, 1316–1318.
- [38] C. R. Evenson IV, P. K. Dorhut, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2178–2182.
- [39] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Evers, A. Chernikov, M. Koch, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8806–8813.
- [40] B. D. Yuhas, A. L. Smeigh, A. P. Samuel, Y. Shim, S. Bag, A. P. Douvalis, M. R. Wasielewski, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7252–7255.
- [41] D. Dakternieks, K. Jurkschat, H. Wu, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1993**, *12*, 2788–2793.
- [42] U. Herzog, G. Rheinwald, *J. Organometal. Chem.* **2001**, *627*, 23–36.
- [43] P. Pfeiffer, R. Lehnardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 3027–3030.
- [44] K. Moedritzer, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1248–1249.
- [45] A. G. Davies, L. Smith, P. J. Smith, *J. Organometal. Chem.* **1972**, *39*, 279–288.
- [46] C. Dörfelt, A. Janeck, D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *14*, P22–P24.
- [47] D. Kobelt, E. F. Paulus, H. Scherer, *Acta Crystallogr.* **1972**, *B28*, 2323–2326.
- [48] R. H. Benno, C. J. Fritchie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 543–546.
- [49] J. C. J. Bart, J. J. Daly, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2063–2068.

- [50] A. Haas, H.-J. Kutsch, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1045–1048.
- [51] C. Wagner, C. Raschke, K. Merzweiler, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 147.
- [52] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175–1182.
- [53] R. A. Varga, C. Silvestru, *Acta Crystallogr.* **2007**, *E63*, m2789–m2789.
- [54] W. Ando, T. Kadowaki, Y. Kabe, M. Ishii, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 84–85.
- [55] O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y. H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 563–564.
- [56] U. Linder, *Dissertation*, Karlsruhe, **1993**.
- [57] P. Candiani, *Gazz. Chim. Ital.* **1895**, *25*, 81–88.
- [58] K. Jurkschat, S. van Dreumel, G. Dyson, D. Dakternieks, T. J. Bastow, M. E. Smith, M. Dräger, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2747–2755.
- [59] M. Wagner, T. Zoller, W. Hiller, M. H. Prosenc, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8925–8927.
- [60] W. Ando, S. Watanabe, N. Choi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1683–1984.
- [61] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, M. Ikeda, *J. Organometal. Chem.* **2007**, *692*, 2729–2735.
- [62] G. Ramaker, W. Saak, D. Haase, M. Weidenbruch, *Organometallics* **2003**, *22*, 5212–5216.
- [63] M. Saito, H. Hashimoto, T. Tajima, *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, m885–m886.
- [64] M. Mehring, C. Löw, M. Schürmann, F. Uhlig, K. Jurkschat, B. Mahieu, *Organometallics* **2000**, *19*, 4613–4623.
- [65] W.-P. Leung, C.-L. Wan, K.-W. Kan, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2010**, *29*, 814–820.
- [66] J. Y. Guo, H. W. Xi, I. Nowik, R. H. Herber, Y. Li, K. H. Lim, C. W. So, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3996–4001.

- [67] B. Mairychová, L. Dostál, A. Růžička, M. Fulem, K. Růžička, A. Lyčka, R. Jambor, *Organometallics* **2011**, *30*, 5904–5910.
- [68] M. Bouška, L. Stržížík, L. Dostál, A. Růžička, A. Lyčka, L. Beneš, M. Vlček, J. Příkryl, P. Knotek, T. Wágner, R. Jambor, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1877–1881.
- [69] M. Bouška, L. Dostál, Z. Padělková, A. Lyčka, S. Herres-Pawlis, K. Jurkschat, R. Jambor, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3535–3540.
- [70] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300–1320.
- [71] K. Merzweiler, L. Weisse, *Z. Naturforsch.* **1990**, *45b*, 971–978.
- [72] K. Merzweiler, H. Kraus, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48b*, 1009–1012.
- [73] K. M. L. Wagner, R. Hauser, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2001**, *168*, 191–198.
- [74] K. Merzweiler, H. Kraus, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49b*, 621–626.
- [75] S. Traut, C. von Hänisch, A. P. Hähnel, S. Stahl, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6984–6986.
- [76] R. Hauser, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 905–906.
- [77] A. Eichhöfer, J. Jiang, S. Lebedkin, D. Fenske, D. G. McDonald, J. F. Corrigan, C. Y. Su, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3321–3327.
- [78] T. Matsumoto, Y. Matsui, M. Ito, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1901–1903.
- [79] H. P. Nayek, W. Massa, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9146–9148.
- [80] Z. Hassanzadeh Fard, C. Müller, T. Harmening, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4507–4511.
- [81] Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, C. Müller, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6595–6604.
- [82] S. Heimann, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1881–1883.
- [83] S. Heimann, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.

- [84] Z. Hassanzadeh Fard, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5748–5752.
- [85] J. P. Eußner, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1827–1832.
- [86] B. E. K. Barth, B. A. Tkachenko, J. P. Eußner, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *Organometallics* **2014**, *33*, 1678–1688.
- [87] M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4371–4374.
- [88] Z. Hassanzadeh Fard, M. R. Halvagar, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *32*, 2848–2849.
- [89] M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4716–4718.
- [90] M. R. Halvagar, Z. Hassanzadeh Fard, L. Xiong, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7373–7377.
- [91] B. E. K. Barth, E. Leusmann, K. Harms, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6590–6592.
- [92] Z. Hassanzadeh Fard, R. Clerac, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2050–2053.
- [93] S. Heimann, M. Hołyńska, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1663–1666.
- [94] J. P. Eußner, B. E. K. Barth, U. Justus, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 22–24.
- [95] C. Pöhlker, I. Schellenberg, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2605–2607.
- [96] Z. You, D. Fenske, S. Dehnen, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8179–8182.
- [97] E. Leusmann, M. Wagner, N. W. Rosemann, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4228–4233.
- [98] Z. You, J. Bergunde, B. Gerke, R. Pöttgen, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12512–12518.
- [99] Z. You, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12332–12334.

- [100] Z. You, R. Möckel, J. Bergunde, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13491–13496.
- [101] J. P. Eußner, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2012**.
- [102] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [103] K. A. Kozeschkow, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1929**, *62B*, 996–999.
- [104] K. A. Kozeschkow, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1933**, *66B*, 1661–1665.
- [105] B. Jousseume, M. Lahcini, M.-C. Rascle, *Organometallics* **1995**, *14*, 685–689.
- [106] B. Jousseume, H. Riague, T. Toupance, *Organometallics* **2002**, *21*, 4590–4594.
- [107] H. Elhamzaoui, B. Jousseume, T. Toupance, H. Allouchi, *Organometallics* **2007**, *26*, 3902–3917.
- [108] M. Seibert, K. Merzweiler, C. Wagner, H. Weichmann, *J. Organometal. Chem.* **2002**, *650*, 25–36.
- [109] C. W. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1481–1487.
- [110] R. J. Linderman, J. M. Siedlecki, *J. Org. Chem.* **1990**, *61*, 6492–6493.
- [111] G. Villaça, K. Barathieu, B. Jousseumme, T. Toupance, *Organometallics* **2003**, *22*, 4584–4592.
- [112] K. B. Dillon, G. F. Hewitson, *Polyhedron* **1984**, *3*, 957–962.
- [113] S. Thoonen, B.-J. Deelman, G. van Kotena, *Chem. Commun.* **2001**, 1840–1841.
- [114] J. W. Burley, R. E. Hutton, V. Oakes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, *20*, 803–804.
- [115] R. E. Hutton, J. W. Burley, *J. Organometal. Chem.* **1978**, *156*, 369–382.
- [116] H. Nakahira, I. Ryu, A. Ogawa, N. Kambe, N. Sonoda, *Organometallics* **1990**, *9*, 277–280.
- [117] K. von Werner, H. Blank, K. Yasufuku, *J. Organometal. Chem.* **1979**, *165*, 187–198.
- [118] J. P. Eußner, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 295–299.

- [119] S. H. L. Thoonen, B.-J. Deelman, G. van Koten, *J. Organometal. Chem.* **2004**, *689*, 2145–2157.
- [120] H. Puff, H. Reuter, *J. Organometal. Chem.* **1989**, *368*, 173–183.
- [121] M.-L. Dumartin, H. E. Hamzaoui, B. Jousseau, M.-C. Rascle, T. Toupance, H. Allouchi, *Organometallics* **2007**, *26*, 5576–5580.
- [122] J. Beckmann, K. Jurkschat, U. Kaltenbrunner, S. Rabe, M. Schürmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 4887–4898.
- [123] D. Dakternieks, K. Jurkschat, R. Tozer, J. Hook, E. R. T. Tiekink, *Organometallics* **1997**, *16*, 3696–3706.
- [124] S. S. Al-Juaid, M. Al-Rawi, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *J. Organometal. Chem.* **1998**, *564*, 215–226.
- [125] P. Brown, M. F. Mahon, K. C. Molloy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2643–2651.
- [126] H. Schumann, B. C. Wassermann, M. Frakowiak, B. Omotowa, S. Schutte, J. Velder, S. H. Mühle, W. Krause, *J. Organometal. Chem.* **2000**, *609*, 189–195.
- [127] B. E. K. Barth, K. Harms, S. Dehnen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2406–2411.
- [128] E. J. Bulten, H. F. M. Gruter, H. F. Martens, *J. Organometal. Chem.* **1976**, 329–338.
- [129] H. Schumann, Y. Aksu, B. C. Wassermann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3428–3434.
- [130] S. Thoonen, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10261–10268.
- [131] E. Nakamura, I. Kuwajima, *Chem. Let.* **1983**, 59–62.
- [132] I. Ryu, H. Surukl, S. Mural, N. Sonoda, *Organometallics* **1987**, *6*, 212–213.
- [133] F. Jäkle, I. Manners, *Organometallics* **1999**, *18*, 2628–2632.
- [134] M. Buschhoff, K. H. Müller, *Patent US 3894066*, **1975**.
- [135] P. A. Abramov, M. N. Sokolov, I. V. Mirzaeva, A. V. Virovets, *J. Organometal. Chem.* **2014**, *754*, 32–38.



- [136] D. Das, S. Pratihari, S. Roy, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4870–4873.
- [137] T. J. Malosh, J. R. Shapley, R. J. Lawson, D. N. T. Hay, T. N. Rohrabough, *J. Organometal. Chem.* **2013**, *745-746*, 98–105.
- [138] E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, *70(3)*, 171–213.
- [139] A. Comini, G. W. Mayukh, P. G. Anand, S. K. Rajendra, A. B. Gita, *Patent WO 2005/118600*, **2005**.
- [140] P. Pfeiffer, R. Lehnardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 1054–1061.
- [141] K. C. Pande, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *13*, 187–194.
- [142] J. A. Forstner, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **1965**, *5*, 552–554.
- [143] R. Hauser, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 10–12.
- [144] O. Fuhr, S. Dehnen, D. Fenske, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1871–1906.
- [145] J. F. Corrigan, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2070–2072.
- [146] R. Langer, B. Breitung, L. Wünsche, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 995–1006.
- [147] T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 42–46.
- [148] J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13792–13802.
- [149] A. Chrostowska, V. Métail, G. Pfister-Guillouzo, J.-C. Guillemin, *J. Organometal. Chem.* **1998**, *570*, 175–182.
- [150] D. D. L. Chung, *J. Mat. Sci.* **2002**, *37*, 1475–1489.
- [151] G. Sazani, M. T. Pope, *Dalton Trans.* **2004**, 1989–1994.
- [152] B. F. Milne, R. P. Pereira, A. M. Rocco, J. M. S. Skakle, A. J. Travis, J. L. Wardell, S. M. S. V. Wardell, *Appl. Organometal. Chem.* **2005**, *19*, 363–371.
- [153] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A64*, 194–201.
- [154] H. Sasabe, J. Kido, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 1699–1707.

- [155] S. P. DenBaars, D. Feezell, K. Kelchner, S. Pimputkar, C.-C. Pan, C.-C. Yen, S. Tanaka, Y. Zhao, N. Pfaff, R. Farrell, M. Iza, S. Keller, U. Mishra, J. S. Speck, S. Nakamura, *Acta Mater.* **2013**, *61*, 945–951.
- [156] N. C. George, K. A. Denault, R. Seshadri, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2013**, *43*, 481–501.
- [157] J. M. Dudley, G. Genty, S. Coen, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 1135–1184.
- [158] E. Constant, D. Garzella, P. Breger, E. Mével, C. Dorrer, C. L. Blanc, F. Salin, P. Agostini, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1668–1671.
- [159] S. Bagno, G. Casella, G. Saielli, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 37–46.
- [160] P. Matczak, *Main Group Met. Chem.* **2008**, *31*, 189–202.
- [161] P. Matczak, *Main Group Met. Chem.* **2009**, *32*, 309–320.
- [162] G. Casella, F. Ferrante, G. Saielli, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4796–4807.
- [163] H. Kraus, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 635–638.
- [164] H. Puff, K. Braun, S. Franken, T. R. Kök, W. Schuh, *J. Organometal. Chem.* **1987**, *335*, 167–178.
- [165] S. S. Sen, R. S. Ghadwal, D. Kratzert, D. Stern, H. W. Roesky, D. Stalke, *Organometallics* **2011**, *30*, 1030–1033.
- [166] B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorg. Chem.* **2000**, 5450–5453.
- [167] Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications, (*Hrsg. A. G. Davies, M. Gielen, K. Pannell and E. Tiekink*), Wiley, Hoboken, **2008**.
- [168] J. Otera, *J. Organometal. Chem.* **1981**, *221*, 57–61.
- [169] J. Henning, H. Schubert, K. Eichele, F. Winter, R. Pöttgen, H. A. Mayer, L. Wesemann, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5787–5794.
- [170] J. Flock, A. Suljanovic, A. Torvisco, W. Schoefberger, B. Gerke, R. Pöttgen, R. C. Fischer, M. Flock, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15504–15517.
- [171] N. Rinn, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2013**.

- [172] N. Rinn, S. Dehnen, *Unveröffentlichte Ergebnisse*, Persönliche Mitteilung im Februar 2015.
- [173] A. Fehlker, R. Blacknik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 411–418.
- [174] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7913–7915.
- [175] J. P. Eußner, R. O. Kusche, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, im Druck.
- [176] F. W. B. Einstein, I. D. Gay, C. H. W. Jones, R. D. Sharma, *Acta Crystallogr.* **1993**, *C49*, 470–472.
- [177] A. M. Piran, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, H. Borrmann, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4823–4829.
- [178] C. H. W. Jones, R. D. Sharma, S. P. Taneja, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 980–986.
- [179] C. Eaborn, *Nature* **1950**, *165*, 685–686.
- [180] C. Eaborn, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3077–3089.
- [181] M. Schmidt, H. Ruf, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 64.
- [182] M. Schmidt, H. Ruf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *321*, 270–273.
- [183] K. A. Hooton, A. L. Allred., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 671–678.
- [184] H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.* **1957**, *61*, 1088–1094.
- [185] J. Goubeau, W. D. Hiersemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *290*, 292–301.
- [186] H. Bürger, U. Goetze, *Spectrochim. Acta* **1968**, *24A*, 2003–2013.
- [187] H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2336–2337.
- [188] J. Hu, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4959–4961.
- [189] A. Degl’Innocenti, A. Capperucci, G. Castagnoli, I. Malesci, *Synlett* **2005**, 1965–1983.
- [190] C. B. Khadka, B. K. Najafabadi, M. Hesari, M. S. Workentin, J. F. Corrigan, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6798–6805.

- [191] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 9463–9475.
- [192] D. K. Smith, J. M. Luther, O. E. Semonin, A. J. Nozik, M. C. Beard, *ACS Nano* **2011**, *5*, 183–190.
- [193] B.-R. Hyun, J. J. Choi, K. L. Seyler, T. Hanrath, F. W. Wise, *ACS Nano* **2013**, *7*, 10938–10947.
- [194] V. Pore, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3478–3480.
- [195] E. P. Marsh, S. Uhlenbrock, *Patent US 2013/0306927*, **2013**.
- [196] B. Scákvári, Z. Wagner, P. Gömör, F. C. Mijlhoff, B. Rozsonnai, I. Hargittai, *J. Organometal. Chem.* **1963**, *107*, 287–294.
- [197] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 2093–2099.
- [198] J.-H. So, P. Boudjouk, *Synthesis* **1989**, 306–307.
- [199] B. E. Warren, J. T. Burwell, *J. Phys. Chem.* **1935**, *3*, 6–8.
- [200] R. D. Burbank, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 140–148.
- [201] P. Cherin, P. Unger, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1589–1591.
- [202] P. Cherin, P. Unger, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 670–671.
- [203] W. Wojnowski, B. Becker, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *563*, 48–52.
- [204] I. Medina, J. T. Mague, J. P. Donahue, M. J. Fink, *Acta Crystallogr.* **2005**, *E61*, o2687–o2688.
- [205] T. Hatanpää, V. Pore, M. Ritala, M. Leskelä, *ECS Trans.* **2009**, *25(8)*, 609–616.
- [206] N. W. Mitzel, U. Losehand, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 635–638.
- [207] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 211–216.
- [208] J. Muller, L. J. Saethre, O. Gropen, *Chem. Phys.* **1983**, *75*, 395–404.

- [209] The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), *www.ccdc.cam.ac.uk*, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, Vereinigtes Königreich.
- [210] The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), *Mercury, Version 3.3*, **2013**.
- [211] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [212] A. F. Cozzolino, J. F. Britten, I. Vargas-Baca, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 181–186.
- [213] G. Fornasieri, L. Rozes, S. L. Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Rager, M. Evain, K. Boubekeur, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4869–4878.
- [214] S. Bocchini, G. Fornasieri, L. Rozes, S. Trabelsi, J. Galy, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, J. F. Gérard, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2005**, 2600–2602.
- [215] S. Trabelsi, A. Janke, R. Hässler, N. E. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, J.-F. Gérard, C. Sanchez, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6068–6078.
- [216] W. Zhang, A. H. E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1121–1162.
- [217] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801–2083.
- [218] M. Frohn, Y. Shi, *Synthesis* **2000**, *14*, 1979–2000.
- [219] J. Beckmann, J. Bolsinger, A. Duthie, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 930–940.
- [220] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [221] J. P. Eußner, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11385–11388.
- [222] M. Wagner, C. Dietz, S. Krabbe, S. G. Koller, C. Strohmann, K. Jurkschat, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6851–6859.
- [223] R. E. Allan, A. Bashall, J. S. Palmer, M. McPartlin, M. E. G. Mosquera, J. M. Rawson, A. E. H. Wheatley, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **1997**, 1975–1976.
- [224] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Phys. Chem.* **1985**, *83*, 735–746.

- [225] X.-J. Wang, T. Langetepe, C. Persau, B.-S. Kang, G. M. Sheldrick, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3972–3977.
- [226] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [227] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Rev. Soc.* **2012**, *41*, 370–412.
- [228] S. Dehnen, A. Schäfer, D. Fenske, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 786–790.
- [229] J. S. Casas, E. E. Castellano, M. D. Couce, M. S. García-Tasende, A. Sánchez, J. Sordo, C. Taboada, E. M. Vázquez-López, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 946–951.
- [230] B. Zobel, A. Duthie, D. Dakternieks, *Organometallics* **2001**, *20*, 2820–2826.
- [231] V. Chandrasekhar, S. Nagendran, V. Baskar, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *253*, 1–52.
- [232] T. S. Cameron, O. Knop, B. R. Vincent, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 759–765.
- [233] A.-F. Shihada, A. S. Abushamleh, F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 841–847.
- [234] J. Beckmann, M. Bipoun, E. Lork, *Main Group Met. Chem.* **2013**, *36*, 137–139.
- [235] M. Wagner, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2015**.
- [236] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
- [237] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519–1537.
- [238] S. Srinivasan, S. Swaminathan, *Z. Kristallogr.* **1968**, *127*, 442–449.
- [239] P. G. Jones, C. Lensch, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 141–143.
- [240] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1749–1451.
- [241] E. C.-C. Cheng, W.-Y. Lo, T. K.-M. Lee, N. Zhu, V. W.-W. Yam, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3854–3863.
- [242] J. S. Waugh, L. M. Huber, U. Haeberlen, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *20*, 180–182.
- [243] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Letters* **1989**, *162*, 165–169.
- [244] TURBOMOLE GmbH, *Turbomole, Version 6.5*, **2013**.

- [245] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1995**, *102*, 346–354.
- [246] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [247] M. Feyereisen, G. Fitzgerald, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *208*, 359–363.
- [248] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [249] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1996**, *33*, 8822–8824.
- [250] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785–789.
- [251] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [252] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [253] R. Ahlrichs, K. May, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 943–945.
- [254] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [255] T. Ziegler, G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606–611.
- [256] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *220*, 639–646.
- [257] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1996**, *256*, 454–464.
- [258] R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **1997**, *264*, 573–578.
- [259] S. Grimme, F. Furche, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters* **2002**, *361*, 321–328.
- [260] F. Furche, D. Rappoport, Computational Photochemistry, 16. Auflage, S. 93–128, (Hrsg. M. Olivucci), Elsevier, Amsterdam, **2005**.
- [261] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052.
- [262] P. Strauch, L. Golic, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1236–1240.
- [263] F. Carriati, L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **1965**, *95*, 201–205.
- [264] E. Krause, R. Pohland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 532–544.
- [265] Stoe und Cie GmbH, *X-Area, Version 1.54*, **2009**.

- [266] Bruker AXS Inc., *APEX2, Version 2012.4-3*, **2012**.
- [267] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [268] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49–92.
- [269] I. Waller, *Ann. Phys.* **1927**, *388*, 153–183.
- [270] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148–155.
- [271] Crystal Impact GbR, *Diamond, Version 3.2g*, **2011**.
- [272] The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), *Mercury, Version 2.4*, **2010**.
- [273] Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), *www.fiz-karlsruhe.de*, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.
- [274] H. D. Flack, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 876–881.
- [275] R. Kusche, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, **2014**.